

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**  
**Departamento de Cristalografía y Mineralogía**



**LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE  
TOLEDO: CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS  
MATERIAS PRIMAS Y APLICACIONES PARA SU  
CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN.**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**  
**PRESENTADA POR**

**Paula López-Arce Martínez**

Bajo la dirección de los doctores

Javier García Guinea  
Rosario Lunar Hernández

**Madrid, 2011**

**ISBN: 978-84-694-0761-5**

**© Paula López-Arce Martínez, 2004**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**

**Departamento de Cristalografía y Mineralogía**



**LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS  
PRIMAS Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y  
RESTAURACIÓN**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

Paula López-Arce

Bajo la dirección de los doctores

Javier Ga[r]cía Guinea  
Rosario Lunar Hernández

**Madrid, 2004**



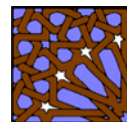
**Ladrillos de edificios históricos de Toledo:  
caracterización, origen de las materias primas y  
aplicaciones para su conservación y restauración**



**TESIS DOCTORAL**  
*Paula López-Arce Martínez*  
Madrid, 2004



CENTRO TECNOLÓGICO DE TOLEDO  
AITEMIN-Asociación para la Investigación y Desarrollo  
Industrial de los Recursos Naturales



MUSEO NACIONAL DE CIENCIAS NATURALES  
CSIC-Consejo Superior de Investigaciones Científicas



DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA  
Facultad de Ciencias Geológicas

UCM-UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



---

## Ladrillos de edificios históricos de Toledo: caracterización, origen de las materias primas y aplicaciones para su conservación y restauración

---

Tesis Doctoral

**Paula López-Arce Martínez**

Madrid, 2004

Directores:

**Dr. Javier Gacía Guinea**

Departamento de Geología

Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC)

**Dra. Rosario Lunar Hernández**

Departamento de Cristalografía y Mineralogía

Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid

---

# **Ladrillos de edificios históricos de Toledo: caracterización, origen de las materias primas y aplicaciones para su conservación y restauración**

---

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el **Centro Tecnológico de Toledo (AITEMIN)**, y ha estado financiada por los proyectos IFD 1997-0561, del Ministerio de Ciencia y Tecnología, y el convenio de colaboración 2002 –2004, de la Consejería de Ciencia y Tecnología de la Junta de Comunidades de Castilla La Mancha.

Esta memoria es presentada por Paula López-Arce Martínez para optar al grado de Doctora en Ciencias Geológicas.

Madrid, Mayo de 2004

La Doctoranda,

Paula López-Arce Martínez

Los Directores,

Dr. Javier García-Guinea

Dra. Rosario Lunar Hernández

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer en primer lugar al Dr. Javier García Guinea, director de esta Tesis Doctoral, por su continua dedicación y consejos, y por haber sido además de un gran científico, un gran maestro, un padre y un amigo. Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Rosario Lunar Hernández, codirectora de esta Tesis y tutora en la Facultad, por su apoyo, consejos, y por despertar mi interés y abrirme las puertas al mundo de la investigación.

Gracias a José Carrasco Galán por haberme propuesto este tema de investigación, y por la confianza depositada en mí al haberme brindado la oportunidad de trabajar en el Centro Tecnológico de Toledo (AITEMIN), para el desarrollo de esta Tesis Doctoral y de otros proyectos de investigación.

A la Dirección de AITEMIN, en especial a Jose Luis Fuentes Cantillana y a Joaquín Obis Sánchez, por haberme facilitado el desarrollo de esta investigación en el Centro Tecnológico.

A la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid, al Departamento de Cristalografía y Mineralogía, en especial a Emilia Romero García, por su apoyo y confianza en momentos difíciles, a Pilar Llanes Estrada del Departamento de Geodinámica y a Raquel Herrera Espada del Departamento de Petrología y Geoquímica, por su amistad y ayuda desde los primeros años de carrera y durante los años de doctorado.

Gracias también a mis colegas de carrera que se han convertido en verdaderos amigos y con los que he compartido experiencias inolvidables, especialmente a Ernesto García de Dios, Iñaki López Pelegrín, Beatriz Molina, Javier Alfonso, Jaime, Raul, Pablo, y muchos otros con los que viví momentos realmente felices, así como a mis amigas, Inés, Sara y Rocío, sin olvidar a mi compañera de piso Pilar Martínez.

Agradezco también a todos aquellos compañeros de trabajo que me han ayudado, y de los que he aprendido mucho: Agripino Pérez, Jesús Suso, Jorge Velasco, Javier Cerdeño, Jose Luis Fernández, Héctor Blasco, Felip Ortuño y Elena Floria Julio Díaz Díaz-Chirón, Arturo Ochoa, Javier Sanz, Roberto, Avelino, Maria Jesús, Arantxa, Nieves, Gonzalo, Yoly, Inma, Gonzalito y María, y a los ayudantes del laboratorio, Carlos y Miguel Angel, en especial a Jose Luis Díaz Lancha.

Al Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN), a Rafael Martínez por su cariño, amistad, y ayuda en los análisis de difracción de rayos X, a Josefo Bedoya, que desgraciadamente fue atropellado y falleció durante el desarrollo de esta Tesis, dejando un recuerdo imborrable en la memoria de todos sus compañeros, amigos y

familiares; queda constancia de su valioso trabajo en un gran número de las bellísimas imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) que aparecen en esta Tesis, a Laura Tormo por la continuación del trabajo de Josefo en los análisis de MEB, a Manuel Castillejo y Jose Manuel Hontoria por la preparación de láminas delgadas y probetas para los análisis de microscopía óptica y microsonda electrónica, a M<sup>a</sup> Angeles Fernández por los análisis granulométricos de arcillas, y a Sergio Sánchez-Moral, por algunas de las aportaciones científicas que figuran en esta investigación.

Agradezco la colaboración de otros miembros del CSIC, a Jose Luis Fierro, por los análisis de XPS en los nódulos de manganeso, a Valle Fuentes por los análisis granulométricos y FRX de los ladrillos, y a Mercedes Gracia, por su amistad, consejos, y ayuda en los análisis de espectroscopía mössbauer.

Al Servicio de Arqueología de la Diputación de Toledo por su valiosa colaboración en la toma de muestras y la recopilación de documentación histórica de los edificios y antiguas canteras.

A Carlos Sánchez del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la facultad de Ciencias Químicas, por los análisis de difracción de rayos x y de fluorescencia de rayos x.

Al personal del Centro de Microscopía Electrónica Luis Bru de la Universidad Complutense de Madrid, en especial a José González del Tánago, Alfredo Fernández Larios y Luis Puebla.

Gracias a Virgilio Correcher del CIEMAT por su ayuda, consejos, y colaboración en varios trabajos de termoluminiscencia. También a sus colaboradores por las medidas y preparación de muestras, a Vicente y a Luz.

A Ed Rhodes y Jean Luc Schwenninger, del laboratorio de arqueología de la universidad de Oxford donde realicé las mediciones de luminiscencia estimulada ópticamente, por acogerme con cariño y hacer de mi visita una estancia inolvidable y productiva. A Mark Bateman, William Crowe y Brian Chase, por su recibimiento en el Departamento de Geografía de la Universidad de Sheffield, en el que llevé a cabo las medidas de termoluminiscencia para datar ladrillos.

Finalmente gracias a mi familia, en especial a mi madre y a Héctor, por brindarme su ayuda incondicional en momentos realmente difíciles durante el desarrollo de esta Tesis, animándome, apoyándome, aconsejándome, aguantándome y escuchándome, en definitiva, por quererme.

*«No se concibe un uso adecuado de los materiales, si no se conocen sus propiedades con detalle y, en consecuencia, el modo de fabricarlos para que tengan precisamente esas propiedades, y no otras.....Hay que conocer para fabricar y hay que conocer para usar. El resumen de todos los resúmenes es que hay que conocer. Esa es la única salida.»*

*Antonio García Verduch*

*Noviembre de 2000*

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>6</b>
1.1. Antecedentes .....	15
1.2. Climatología y contaminación de Toledo .....	28
1.3. Geología, geomorfología y localización geográfica .....	32
1.4. Objetivos .....	36
1.5. Fases de trabajo.....	38
1.5.1. Muestreo y caracterización de ladrillos .....	38
1.5.2. Muestreo y caracterización de arcillas .....	39
1.5.3. Fabricación y caracterización de probetas de arcilla cocida.....	41
<b>2. TÉCNICAS ANALÍTICAS Y ENSAYOS TECNOLÓGICOS.....</b>	<b>43</b>
2.1. Preparación de probetas experimentales de arcilla cocida.....	43
2.1.1. Secado de arcillas .....	43
2.1.2. Molienda de arcillas .....	44
2.1.3. Amasado de arcillas .....	44
2.1.4. Extrusionado de arcillas .....	44
2.1.5. Secado de probetas .....	46
2.1.6. Cocción de probetas.....	46
2.2. Ensayos tecnológicos.....	48
2.2.1. Plasticidad de arcillas .....	48



2.2.2. Agua de moldeo de probetas .....	50
2.2.3. Contracción de secado y cocción de probetas .....	50
2.2.4. Agua de revenido de probetas .....	51
2.2.5. Pérdida de masa de probetas .....	51
2.2.6. Densidad real y aparente de probetas y ladrillos .....	52
2.2.7. Absorción de agua de probetas y ladrillos .....	54
2.2.8. Succión de agua de probetas y ladrillos.....	55
2.2.9. Resistencia a compresión de ladrillos .....	56
2.2.10. Resistencia flexión de probetas y ladrillos .....	57
2.2.11. Porosimetría de intrusión de mercurio de probetas y ladrillos .....	57
2.2.12. Dilatometría de ladrillos .....	58
2.2.13. Colorimetría de probetas y ladrillos .....	58
2.3. <i>Caracterización instrumental</i> .....	60
2.3.1. Microscopia óptica de polarización (MO) .....	60
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS) .....	60
2.3.3. Difracción de rayos X (DRX) .....	61
2.3.4. Análisis térmico diferencial (ATD) .....	64
2.3.5. Análisis termogravimétrico (ATG) .....	67
2.3.6. Fluorescencia de rayos X (FRX) .....	68
2.3.7. Termoluminiscencia (TL) y Luminiscencia estimulada ópticamente (LEO) .....	69
2.3.8. Microsonda electrónica (ME).....	70
2.3.9. Espectroscopía mössbauer (EM) .....	72



<b>3. RESULTADOS.....</b>	<b>74</b>
3.1. MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DE LADRILLOS .....	74
3.1.1. Palacio de la Diputación provincial: Muestra DIP .....	78
3.1.2. Seminario Mayor: Muestra SEM .....	89
3.1.3. Colegio Doncellas Nobles: Muestra CDO .....	100
3.1.4. Fábrica de Armas de Toledo (Palacio Sabatini): Muestra FAT .....	111
3.1.5. Casa del Greco (CG3, CG2, CG1) .....	122
I. Muestra CG3 .....	122
II. Muestra CG2 .....	133
III. Muestra CG1 .....	144
3.1.6. Corralillo de San Miguel: Muestra COR .....	155
3.1.7. Convento de San Clemente: Muestra SCL .....	166
3.1.8. Alcázar de Toledo (AL3, AL2 y AL1) .....	177
I. Muestra AL3 .....	177
II. Muestra AL2 .....	189
III. Muestra AL1 .....	200
3.1.9. Fábrica de Armas (Villa Romana): Muestra RFA .....	211
3.1.10. Termas Romanas de Cabrahigos (CAB, CAH) .....	222
I. Muestra CAB .....	222
II. Muestra CAH .....	233

3.2. MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS.....	244
3.2.1. Convento de San Bernardo: Muestra SB.....	247
3.2.2. Estación autobuses y ribera Norte Tajo: Muestra EB .....	257
3.2.3. Ermita de la Concepción: Muestra EC .....	266
3.2.4. La Sagra: Muestra SG.....	276
3.3. LOCALIZACIÓN DE ANTIGUAS CANTERAS Y SELECCIÓN DE ARCILLAS .....	281
3.3.1. Análisis de minerales por microsonda electrónica (ME) .....	281
3.3.2. Análisis de espectroscopía mössbauer (EM) .....	292
3.4. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PROBETAS EXPERIMENTALES .....	300
3.4.1. Probetas de arcilla de San Bernardo: Muestra SB .....	300
I. Probetas SB4 .....	300
II. Probetas SB5 .....	309
3.4.2. Probetas de arcilla Estación de autobuses: Muestra EB .....	318
I. Probetas EB1 .....	318
3.4.3. Probetas de arcilla Ermita de la Concepción: Muestra EC.....	325
I. Probetas EC5.....	325
II. Probetas EC6.....	333
3.4.4. Probetas de arcilla de La Sagra: Muestra SG.....	342
I. Probetas SG .....	342

<b>4. DISCUSIÓN Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>352</b>
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LADRILLOS .....	352
4.2. CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS.....	378
4.3. CANTERAS DE PROCEDENCIA Y SELECCIÓN DE MATERIAS PRIMAS.....	387
4.4. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PROBETAS .....	394
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>423</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>434</b>
APÉNDICE 1: Historia arquitectónica de los edificios muestreados .....	453
APÉNDICE 2: Datación de ladrillos por Luminiscencia .....	466
APÉNDICE 3: Micro-nódulos de manganeso en ladrillos históricos.....	487
APÉNDICE 4: Análisis de microsonda electrónica de ladrillos y arcillas.....	501

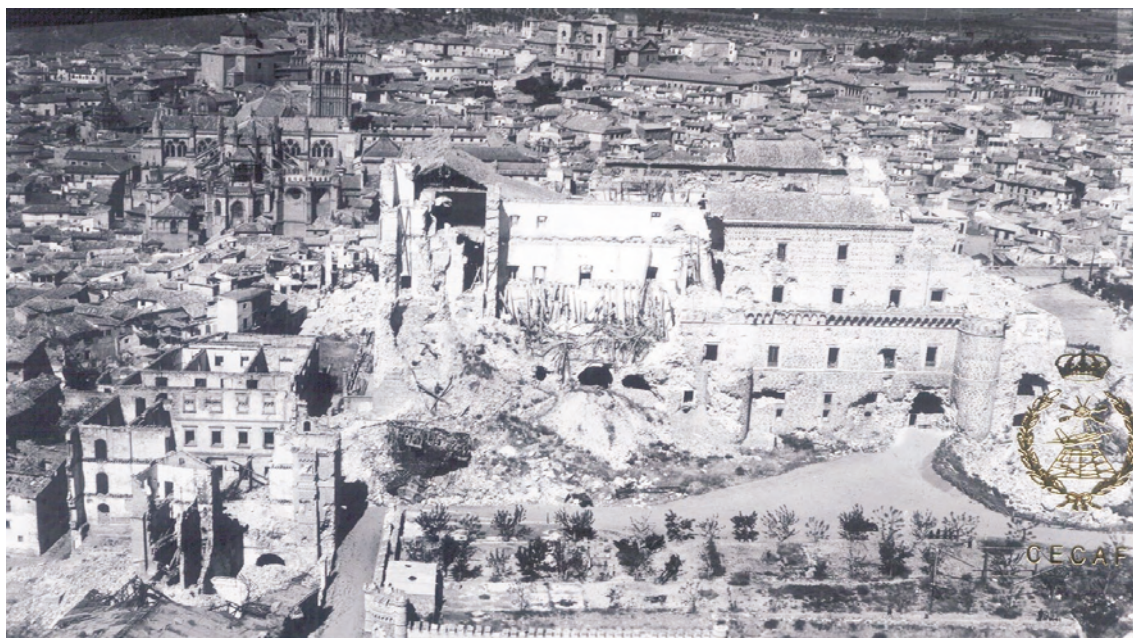
## **1. INTRODUCCIÓN**

Romanos, judíos, árabes y cristianos construyeron la antigua ciudad de Toledo con ladrillos como principal material de construcción. Por causas naturales y antropogénicas, nuestro patrimonio arquitectónico es destruido tanto de forma repentina como lentamente. Así por ejemplo, el domo central de la catedral Hagia Sofía (Estambul), construido entre el año 532-537 DC se hizo íntegramente con ladrillo y tras varias restauraciones por daños producidos por los frecuentes terremotos, éste todavía sigue en pie (Richards RW., 1990); se investigaron las propiedades físico-químicas de estos ladrillos bizantinos, demostrando que se emplearon técnicas de construcción y materiales realmente resistentes a continuas tensiones y deformaciones, proponiendo técnicas de restauración en base a estos estudios, de cara a futuros terremotos (Moropoulou A. et al., 2000).

Los movimientos de tierra también pueden provocar agrietamientos en construcciones de ladrillo; Cook D.A. et al. (2000), proponen opciones de reparación modificando el comportamiento de la fábrica de ladrillo mediante la introducción de refuerzos. Los conflictos bélicos también han provocado la desaparición de edificios emblemáticos, que se han podido recuperar gracias a posteriores restauraciones, como el Alcázar de Toledo destruido durante la guerra civil española (Fig. 1-1 y 1-2).

La degradación de los materiales de construcción de edificios históricos también se produce de forma natural y progresiva por causas medioambientales, cambios bruscos de temperatura, erosión provocada por el viento, la lluvia, las heladas, dando lugar a disoluciones, corrosiones, disgregaciones, agrietamientos o desprendimientos de ladrillos, morteros y piedra natural.

**VISTAS DE LA CIUDAD DE TOLEDO EN DIFERENTES  
MOMENTOS DE SU HISTORIA (SIGLO XX)**



*TOLEDO- Vistas del Alcázar tras el bombardeo de la guerra civil española (1936)*



*TOLEDO- Vistas del Alcázar en 1934*

**Figura 1.1.** Vistas de la Ciudad de Toledo y del Alcázar, antes y después de la guerra civil española (1936).

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*



Los efectos de la contaminación ambiental por gases producidos en la combustión de vehículos, industrias y calefacciones de los hogares, tales como NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> ó CO<sub>2</sub>, (Massey S.W., 1999; Cultrone G. et al., 2000), así como, el vertido de soluciones con elevadas concentraciones de metales pesados a las aguas (Deely J.M.& Fergusson J.E., 1994; Klavins M. et al., 2000), cuya evaporación conlleva a la posterior deposición de estas partículas sobre los materiales durante las precipitaciones (como lluvia ácida, por ejemplo), reaccionando con los mismos y provocando su disolución, y la reprecipitación de minerales secundarios, como costras enegrecidas de alteración de yeso, apatito, singenita, oxalato, acetato, o pátinas de oxidación (Bowler G.K. et al., 1996; Sabbioni C. et al., 1998; 2003; Valls del Barrio S. et al., 2002, Moropoulou A. et al 2003). La acción de los organismos, hongos, líquenes, algas, etc, también puede producir efectos negativos en los materiales de los edificios (Danin A., 1993; Carballal R. et al., 2001; Mottershead D. et al., 2003).

La carta de Atenas de 1931, recomienda la colaboración de todos los países, de los conservadores de monumentos y de los arquitectos, con los representantes de las ciencias físicas, químicas y naturales para alcanzar resultados seguros de aplicaciones siempre mayores, y la difusión, por parte de la Oficina Internacional de los Museos, de estos resultados mediante noticias y publicaciones regulares sobre los trabajos emprendidos en los diversos países. Durante las tres últimas décadas, la conservación del patrimonio arquitectónico ha adquirido un interés creciente por parte de científicos, arquitectos, historiadores del arte, ingenieros y arqueólogos, convirtiendo esta materia en una nueva área de investigación interdisciplinar. Muchos edificios históricos están siendo restaurados debido a una mayor consciencia de la importancia que tiene su conservación, como parte de nuestra historia, y herencia del conocimiento tangible para futuras generaciones, a las que se les muestra los materiales propios de una región, los diferentes estilos arquitectónicos empleados o la convivencia conjunta de diferentes culturas, pudiendo así visualizar en el presente el legado arquitectónico del pasado. Esta rehabilitación del patrimonio arquitectónico mejora a su vez la fuente regional de riqueza que genera el turismo.

En el tratamiento superficial de materiales de construcción, se han investigado y aplicado diferentes métodos y productos de preservación, como consolidantes e hidrofugantes Ren K.B. & Kagi D.A. (1995), Sasse HR. (1997), Demarest V.A. et al. (1998), así como, técnicas para su limpieza Moropoulou A. & Kefalonitou S. (2002a), Rozniakowski K. et al. (2001), Rincón J.M & Romero M. (2001), tratando de encontrar compatibilidad entre el material afectado por los diversos tipos de alteración que han deteriorado su aspecto estético, sin que su aplicación modifique su composición original.

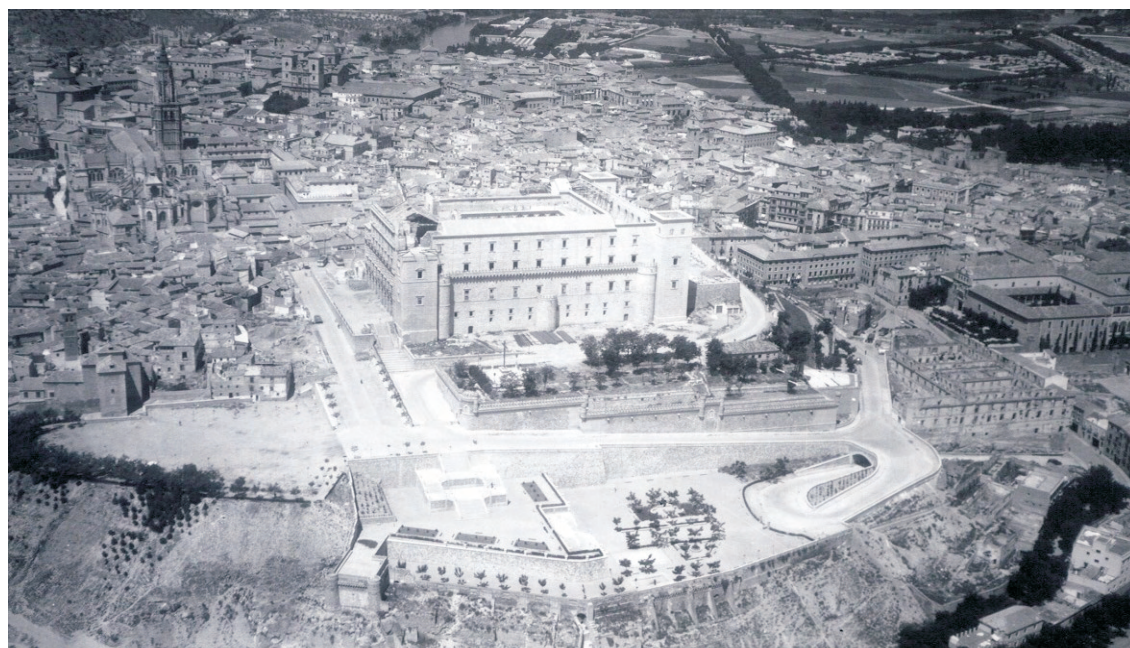
Actualmente, cuando un edificio histórico de ladrillo está muy deteriorado, y necesita ser restaurado con materiales de sustitución, se utilizan ladrillos antiguos procedentes de derribos o se emplean ladrillos de fabricación actual con características de forma y aspecto similares a los originales. Sin embargo, además del aspecto estético, el estudio de la composición mineralógica y propiedades físicas, hídricas y mecánicas del material original es crucial para mantener el equilibrio físico-químico con los materiales adyacentes donde se va a intervenir, para evitar una posible degradación acelerada de los mismos debida a una incompatibilidad composicional o petrofísica. Para llevar a cabo este tipo de tareas de restauración, se requiere una profunda caracterización tanto de los materiales originales como de los de sustitución, para controlar el comportamiento físico-químico del sistema. El conocimiento histórico no es sólo analizar y conservar el material, también es investigar la metodología para producirlo y utilizarlo (Vandiver P., 2001).

Los principales objetivos de la caracterización de materiales cerámicos son la conservación y restauración, apoyando a los estudios arqueológicos que incluyen, la determinación del origen de las materias primas de esos materiales, los procesos y cambios de los objetos arqueológicos sufridos durante el enterramiento, la estimación de la temperatura original de cocción y la reconstrucción de los procesos implicados en las técnicas de cocción y tecnologías de fabricación (Bertelle M. et al., 2000).

## VISTAS DE LA CIUDAD DE TOLEDO EN DIFERENTES MOMENTOS DE SU HISTORIA EN EL SIGLO XX



*TOLEDO- Vistas del Alcázar, la Catedral y el Seminario Mayor (2004)*



*TOLEDO- Vistas del Alcázar (1959), en fase de reconstrucción tras la guerra.*

**Figura 1.2.** Vistas de la Ciudad de Toledo y del Alcázar, después de la guerra civil española (1936), una vez iniciadas las obras de reconstrucción..

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN



Los ladrillos y los productos cerámicos se pueden considerar rocas metamórficas artificiales, que el hombre ha creado a partir de una materia prima arcillosa, moldeándola y sometiénola posteriormente a un cierto grado de temperatura durante la cocción en los hornos (“metamorfismo industrial”), lo que conlleva por tanto, a unas rutinas de investigación próximas a las llevadas a cabo con las rocas metamórficas (Riccardi MP. et al., 1999). De este modo, las técnicas modernas empleadas en el campo de la mineralogía, petrología y geoquímica son muy útiles para el estudio de materiales cerámicos arqueológicos, y utilizadas de forma complementaria proporcionan unos resultados más fiables que la utilización de una sólo técnica (Olin JS. & Franklin AD., 1982).

Los ladrillos experimentan dos fases de cambios antes y después de la conformación del producto cerámico. La primera fase es la transformación de arcilla en ladrillo, desde su extracción en una formación geológica hasta la fabricación del producto acabado listo para ser utilizado en construcción, mediante los procesos de molienda, amasado con agua, secado y cocción. La segunda fase es la historia posterior de cambios físico-químicos del ladrillo colocado en el edificio, debido a la deposición e interacción con fluidos externos, partículas contaminantes, depósitos orgánicos y variaciones climáticas que modifican el equilibrio dinámico del ladrillo con su entorno ambiental, y provocan una degradación del ladrillo a largo plazo.

Las técnicas de análisis termogravimétricos (ATG) y termodiferenciales (ATD), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido, (MEB) y medidas porosimétricas de cerámicas medievales y bizantinas, han revelado interesante información sobre los procesos de fabricación histórica y sobre las materias primas empleadas en su elaboración (Moropoulou A. et al., 1995; 2000).

La naturaleza, forma y tamaño de los diferentes tipos de granos incluidos en la matriz de un ladrillo pueden ser estudiados con un simple microscopio de polarización. Esta técnica básica permite diferenciar materias primas: (i) arenas de cuarzo, feldespatos, micas, carbonatos y minerales accesorios (anfíboles, piroxenos, granates, esfenas,

etc), (ii) fragmentos de rocas plutónicas, volcánicas y metamórficas, (iii) chamotas (fragmentos cerámicos añadidos a la arcilla), y (iv) color y textura de la matriz arcillosa. La MEB junto con el análisis elemental semi-cuantitativo utilizando espectrómetros de energía dispersiva de rayos X (EDX), proporciona imágenes de alta calidad que facilitan la interpretación de numerosos problemas arqueológicos (Freestone IC. & Middleton AP., 1987). La información sobre el grado de vitrificación de cerámicas antiguas, y sus correspondientes temperaturas de cocción obtenidas mediante análisis de MEB permiten distinguir entre diferentes tradiciones en la tecnología cerámica de tiempos históricos (Tite MS. & Maniatis Y., 1975). Los análisis de microsonda electrónica (ME), combinando la óptica electrónica con el análisis químico puntual de pequeños granos minerales accesorios característicos, contenidos en la matriz del ladrillo determinan su composición, identificando así su procedencia (Freestone IC., 1982). La DRX y los ATD se han aplicado frecuentemente al estudio de fases minerales y compuestos químicos en materiales cerámicos (Moropoulou A. et al., 1995; Kingery WD., 1974). La espectroscopia Mössbauer es una técnica muy adecuada para el estudio de las fases minerales de hierro en un amplio rango de muestras y de sistemas complejos. Esta técnica es particularmente útil para estudiar materiales cerámicos, porque los análisis cualitativos y cuantitativos de los compuestos y estados de oxidación de hierro proporcionan información relacionada con el color, técnica de cocción y tecnología de fabricación de la cerámica (Maniatis I. et al., 1982; Gancedo JR. et al., 1985; Gancedo JR. et al., 1988).

El objetivo principal de esta investigación es determinar las características estéticas (color y dimensiones), composicionales (mineralógica y temperatura de cocción original) y tecnológicas (propiedades físicas, hídricas y mecánicas) de ladrillos pertenecientes a edificios históricos de la ciudad de Toledo. El estudio se ha orientado hacia la selección de rutinas de caracterización más apropiadas para la restauración de edificios históricos. El conjunto de conocimientos obtenidos durante este trabajo sobre el casco antiguo de Toledo permitirá proponer la utilización de ladrillos de sustitución para aquellas zonas de los edificios que se encuentren tan degradadas que

necesiten restauración, mediante: (i) reutilización de ladrillos antiguos, (ii) elaboración de nuevos ladrillos especiales elaborados con arcillas de las antiguas canteras, (iii) elaboración de ladrillos con nuevas mezclas basadas en arcillas comerciales disponibles, y aditivos que modifiquen su composición para aproximarla a la de los ladrillos históricos. Es imprescindible realizar estas actuaciones con materiales muy similares, para evitar incompatibilidades que aceleren el proceso degradativo del monumento (Fort R., 1996).

Las cartas internacionales de restauración, Carta de Atenas (1931), Carta de Venecia (1964), Carta del Restauo (1972), y otras, promulgan la utilización de materiales diferentes que permitan reconocer la restauración realizada sin modificar la autenticidad de la obra, por lo que los ladrillos de sustitución, deberían ser marcados con un sello o inscripción, como por ejemplo la fecha de la restauración realizada, para evitar este tipo de conflictos.

El análisis del tipo de alteraciones de un ladrillo permite conocer y evitar los mecanismos que deterioran su composición y estructura original. Por esto, otro objetivo importante en este trabajo, es el estudio de las huellas de alteración presentes en los ladrillos históricos, en función de sus diferentes composiciones químicas y mineralógicas, temperaturas de cocción, propiedades físicas y de su ubicación en los edificios. Estos análisis facilitan las tareas de conservación de ladrillos con degradaciones en su estética, pero que no necesitan ser sustituidos. La composición química de las alteraciones orienta sobre los productos y métodos de limpieza y preservación más adecuados y compatibles con la estabilidad físico-química del ladrillo, para que su aplicación no provoque una modificación de la composición original. La información que proporcionan las alteraciones de las superficies de los ladrillos históricos también puede ser utilizada como indicador paleoclimático de episodios de contaminación pasados (Shrivastav R. et al., 1998).

Se realiza un completo estudio de caracterización de ladrillos antiguos de la Ciudad de Toledo por diferentes técnicas (microscopía óptica, MEB/EDX, ME, ATD-TG, FRX,

DRX, Espectroscopia Mössbauer, etc), además de la determinación de sus propiedades físicas, hídras y mecánicas, con la finalidad de dar a conocer a los fabricantes de ladrillos y restauradores las claves para fabricar ladrillos para restauración de edificios históricos.

El estudio también permite conocer como han variado las características estéticas, composicionales y petrofísicas de los ladrillos históricos a lo largo del tiempo, a partir de la caracterización de sus huellas de alteración, y del estudio de las arcillas de las antiguas canteras y de las probetas de arcilla cocida elaboradas con las mismas. De este modo, se puede predecir la durabilidad de nuevos ladrillos que se fabriquen con composiciones mineralógicas similares.

### 1.1. Antecedentes

Se ha realizado una intensa recopilación bibliográfica, tanto histórico-arqueológica, como científica más moderna, para tratar de documentar el estudio de los ladrillos históricos desde diferentes disciplinas.

La documentación sobre caracterización de ladrillos antiguos y de sus alteraciones, se ha consultando en los siguientes centros y bases de datos: Instituto de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC); Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC); Centro de documentación (CINDOC-CSIC); Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Castilla La Mancha; Red Cordis para la consulta de proyectos europeos; Science Direct, consulta de revistas electrónicas; Web of Knowledge (WOK), base de datos de publicaciones internacionales en revistas científicas (*The Applied Science and Technology Index* y *The Science Citation Index*).

La documentación histórica recopilada se centró en la búsqueda de antiguas canteras de arcilla de la ciudad de Toledo, y sobre la historia de los edificios en los que se ubicaban las muestras. Para ello, se contó con la valiosa colaboración del Instituto Provincial de Investigaciones y Estudios Toledanos, y del Servicio de Arqueología de la Diputación Provincial de Toledo. También se ha recogido información histórica sobre acontecimientos climáticos esporádicos acontecidos en Toledo en los años 1100-1200 DC.

La localización de las antiguas canteras de donde se extrajeron las arcillas utilizadas para la fabricación de los ladrillos de Toledo, ha sido importante para elaborar probetas a escala de laboratorio; utilizadas como material de referencia de los ladrillos históricos, para poder determinar las variaciones en la composición y propiedades físicas, hídricas y mecánicas, experimentadas por los ladrillos a lo largo del tiempo.

A partir del estudio documental de antiguas canteras, se ha podido averiguar que las posibles zonas que abastecieron a la ciudad de Toledo de ladrillos y tejas durante

siglos, fueron las llamadas tejas del Convento de San Bernardo y de la Ermita de la Concepción.

Para determinar las características de la arcilla, las condiciones en las que se fabricaron los ladrillos, y la procedencia de los mismos, se consultó el Archivo Municipal de Toledo y el Archivo Histórico Provincial, y se extrajo información a través de las Ordenanzas Municipales sobre el ladrillo y teja ( Título 87 y 86 de las Ordenanzas de 1602). La documentación municipal que más información proporcionó fue la de las visitas de los Fieles Ejecutores, dependientes del Ayuntamiento, a los tejares de la ciudad, para controlar la calidad de la fabrica de ladrillos y tejas, así como sus dimensiones. Los expedientes de estas inspecciones son de mediados del siglo XVI hasta fines del XIX, la búsqueda de datos sobre tejares de la ciudad de Toledo durante los últimos 500 años, demuestra que el número de fabricantes de tejas y ladrillos ha permanecido siempre constante, localizando dos únicas zonas de tejares definidos en los documentos, haciendo pensar que las cosas no eran muy diferentes en años anteriores, hallándose esos tejares desde el comienzo de su actividad en la denominada zona de la Concepción y en San Bernardo, agrupándose un mayor número de ellos, aunque de peor calidad, en la primera. A continuación se incluyen algunas transcripciones, para apreciar el procedimiento de las mismas. Referente a la localización del tejar de San Bernardo se puede leer:

*“Un tejar que dista al camino que de esta ciudad va a este monasterio, distante de esta población media legua, con dos hornos para cocer teja y ladrillo. Confronta por todos aires con tierras de este monasterio. Y una casa en dicho tejar, que se dirá en su lugar, y uno y otro está arrendando a Juan de Aguirre en un mil y 100 reales de vellón anualmente”* (AHP, Sign. H-680)

Respecto a la calidad de las arcillas de ambos tejares se extrajo lo siguiente (Miguel Antonio de Marichalar, AMT, Nueva Signatura 2330):

*“ ...halló en el denominado tejar de San Bernardo, al Oeste de esta dicha ciudad, que la tierra destinada para elaborar la teja y ladrillo es de la mejor calidad que*

*se conoce en el término, la cual es legamosa, blanquecina, sin caliches y materias heterogéneas y tan viscosa como la manteca....pero advierto que de las tres partes fabricadas resulta que la una es de excelente e igual condición, la segunda mediana y la otra de ínfima calidad por estar sin el fuego correspondiente.....”* A continuación se inspeccionan *“los tejares nominados de la Concepción, al Este de esta ciudad, y hallo que la tierra para la elaboración es de mala calidad y contiene algunos cuerpecillos extraños que no hacen buena liga en su construcción, por cuya razón es de menos mérito que el referido de San Bernardo....”*

Además se examinaban también los instrumentos con los que se fabricaban los ladrillos, para comprobar que su tamaño seguía las directrices del Ayuntamiento y no se intentaban vender más pequeños:

*“Primeramente que todos los que labraren el dicho ladrillo y teja sean obligados a labrarlo con gradillas y menciales, y que estén muy bien y no gastados. Los texeros y oficiales que labren texas y ladrillo tengan las heras muy llanas y yguales para que e ladrillo salga derecho y bien apasado y sin ninguna falta y que el ladrillo raspado lo desalaven, y lo que no estuviere bien cocido se quiebre”*

La gradilla corresponde al molde para el ladrillo, y el mencial el molde para la teja, y ambos solían ser de hierro. Por otro lado, se distinguen el llamado ladrillo de frogá, que es el ladrillo común, el ladrillo blanco, para aljibes y cosas de agua, el ladrillo raspado para solado, y el ladrillo grueso.

Referente a las técnicas de cocción, el mismo autor dice:

*“los ladrillos y tejas elaborados en los tejares de San Bernardo y de la Concepción a medio cocer son del último tercio de las cochuras u ornadas, que siempre salen mal cocidos; pero conforme van sacando del orno apilan todo lo que no se halla que brantado, y vuelven otra vez a él, dejándolo con las debidas precauciones al tiempo de su colocación, y cocido así de nuevo sale una labor muy buena , de un color entre pajizo y colorado, y de un sonido claro, con una consistencia y calidad igual*

*a lo menos a la labor que se halla en el tercio del medio, por cuya razón no desmerece en su precio al de éste.....”*

Existen algunos documentos (Jesuitas. Libro 269. “Cuentas. Libro de gasto de fabrica 1695 a 1766. Libro del Gasto de la Fabrica de la Cassa Profesa de la Compañía de IHS De Esta Ciudad, De Toledo) del Archivo Histórico Nacional, en los que se menciona las canteras procedencia y la época de los ladrillos denominados jaboneros:

*“10438 Reales y 17 Maravedís. Importe de 550 100 Ladrillos Xaboneros traídos en este mes del tejar de la Concepción desde 11 de Abril 1754 hasta Julio de este año, a treze Reales y medio el ciento”*

*“Item 10603 Reales y 17 Maravedís; Importe de 11879 Ladrillos Xaboneros, traídos del tejar de San Bernardo desde el día treze de Jullio hasta veinte de ocho, a treze Reales y medio el ciento”*

A través de las llamadas Relaciones de Características de los Polígonos, del servicio de la Riqueza Rústica, de 1945 y a través de la llamada pañoleta de Toledo, con la división de su término en polígonos, se trató de localizar el denominado tejar de San Bernardo, puesto que por lo extraído de los documentos parecía que las arcillas correspondientes a esta zona son de mejor calidad. También se localizaron las antiguas tejas de La Ermita de la Concepción y del camino del Tejar (Finca del cañete).

Para estas zonas de la ribera del río Tajo, existen registros de acontecimientos esporádicos y de consecuencias generalmente catastróficas cuya fuente son los Anales Toledanos I y II, recogidos por Julio Porres, de la Real Academia de Bellas Artes y Ciencias Históricas de Toledo:

*Año 1113. Avenida de Tajo que cobrió el arco de la puerta de la Almohada [hoy Puerta Nueva] e andaban los barcos en el arravald (Anales II)*

*Año 1161. Fue tan grande yelada que todas las viñas quemaron en el mes de mayo (Anales I)*



Año 1191. *Fue yelado Tajo de part en part* (Idem. Tal helada, que precisa alcanzar 15 ó 20º bajo cero, se repitió en 1536, y en 1697, en que se heló también, excepto en las presas).

Año 1121. *Descendió grand nieve sobre toda la tierra en el mes de Janero* (Anales T.I)

Año 1203. *Avenida de río Tajo, que llevó la puent tercer día de Navidad en día sábado* (Idem).

Año 1211. *Avenida de río Tajo que derrivó el pilar e cayó la puent en febrero* (Anales I. Tanto esta noticia como la anterior deben referirse al puente de barcas del Baño de Cava).

Año 1213. *En este año fizo elada en October, e en November, e December, e Jenaro, e Febrero, e non lavió en Marcio, ni en abril, ni en Junio, e nunca tal mal anno fue, e non cogemos pan ninguno, e figieron [huyeron] los quinteros, e ermáronse [quedaron yermas, deshabitadas] las aldeas de Toledo* (Anales Tol.II).

Año 1213. Vínose la huest [de Alfonso VIII] para Toledo, e duró la fambre en el reyno hasta el verano, e murieron las mas de las gientes; e comieron las bestias, e los perros, e los gatos, e los mozos [los niños] que podían furtar. Esto fue en Toledo...(Anal. Tol.I. Ambas noticias de 1213 explican por qué no se explotó millitarmente el éxito del año anterior, 1212, en Las Navas de Tolosa).

Se ha realizado una búsqueda bibliográfica sobre caracterización de materiales cerámicos antiguos y sus alteraciones, tanto de ladrillos de edificios como de restos cerámicos arqueológicos. También se ha recopilado información sobre el clima y la contaminación ambiental de la ciudad de Toledo, porque obviamente, condicionan el estado de conservación y evolución de los ladrillos.

Existen algunas investigaciones llevadas a cabo en tesis doctorales sobre ladrillos utilizados en edificios del Patrimonio arquitectónico español, como los trabajos de Alvarez de Buergo B.M. (1997) sobre el Convento de la Madre de Dios en Alcalá de Henares, y el De la Torre M.J. (1995) relativo a la Alhambra de Granada, en los que

caracterizan los ladrillos y las materias primas con las que se fabricaron. Cultrone G. (2001a), también enfoca su tesis al estudio mineralógico-petrográfico y físico-mecánico de ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones del Patrimonio Histórico.

En el Palacio de Galerius en Thessaloniki (Grecia) construido en el año 300 dc, se han llevado a cabo tareas de restauración, realizando investigaciones sobre fabricación de morteros y ladrillos de sustitución basados en las propiedades del color, porosidad y resistencia de estos materiales (Papayianni I., 1999).

Santamaría S.P. et al., (1993), estudian las propiedades físicas, mineralogía y textura de la fábrica de ladrillo de la torre de la iglesia de San Bartolomé en Logroño, La Rioja; Luxan M.P. et al., (1999), caracterizan los morteros y ladrillos del edificio histórico, Instituto Torroja; Leguey S. et al. (2000) realizan un estudio mineralógico, textural y químico de los ladrillos de la Torre del Oro de Sevilla, y determinan su temperatura de cocción y procedencia, con diferentes técnicas de análisis, descritas ampliamente por Veniale F. (1990), que muestra la utilidad de la mineralogía, petrología y geoquímica, como interdisciplinaria cooperación entre geólogos y arqueólogos, para interpretar restos arqueológicos, usando el microscopio óptico de luz polarizada, ATD-TG, DRX, MEB+EDX, microsonda electrónica y espectroscopía Mössbauer.

Capel Martínez J. (1982) también estudia materiales cerámicos antiguos, para determinar la temperatura de cocción y la procedencia de las piezas. Flores Alés V. et al. (1999) llevaron a cabo otra investigación para establecer las características físicas, químicas y mineralógicas de ladrillos tradicionales, a través del estudio de propiedades físicas mediante ensayos normalizados, análisis por DRX, ATD y TG, además de análisis químicos. Olin J.S. & Franklin A.D. (1982) también recopilan en varios capítulos la metodología y los métodos físicos y químicos para caracterizar cerámicas antiguas.

Mingarro MF. (1996) recoge en un sólo tomo una serie de capítulos dedicados a la degradación y conservación del patrimonio, en el que trata de las propiedades petrofísicas de materiales de construcción, técnicas de estudio, localización de

canteras, causas de la degradación, técnicas analíticas en monumentos y técnicas de conservación. Carbonell de Masy M. (1993) también estudia la conservación y restauración de monumentos de piedra, cal y arcilla. La durabilidad de ladrillos utilizados en la conservación de edificios históricos y la influencia de su composición y microestructura también es estudiada por Elert K., et al., 2003.

Fuera de España, Fabbri B. (1992) investiga sobre las arcillas utilizadas en el altar de la iglesia de Sta. Cristina en Bolsena (Italia); Pearce M. et al. (1996) sobre ladrillos romanos de la Torre Cívica de Pavia (Italia); Mandour M.A. & Asan M.S. (2000), determinan la composición y propiedades de algunas arcillas empleadas en la fabricación de ladrillos egipcios; Moropoulou A. et al., (2003), caracterizan los materiales del Monasterio de San Francisco en Quito (Ecuador), y realizan una evaluación de su deterioro y estado de conservación; Bhatnagar J.M & Singh L.P. (2003), llevan a cabo una caracterización física y mineralógica, de una muestra de ladrillo procedente de una antigua estructura de un altar en la región de Garhwal en el Himalaya, para evaluar el impacto de la alteración por factores ambientales.

Para estimar la temperatura de cocción, además de estas referencias se consultaron otros trabajos sobre las transformaciones minerales en arcillas durante la cocción, como los de Barahona E. (1974); Litvan G.G. (1984); Flores Alés V. (1996); González-García F. et al., (1990); Alia JM. et al., (1999); Cultrone G. et al., (2001b); Dunham A.C. et al., (2001) y Hajjaji M. & Kacim S. (2004).

Como las arcillas de diferentes localizaciones pueden contener distintos compuestos y minerales de hierro, en proporciones también diferentes, la espectroscopía Mössbauer puede añadirse a los procedimientos de caracterización de ladrillos y cerámicas (Bancroft G.M., 1973; Maniatis I. et al., 1982). La utilidad de esta técnica es mayor en el estudio del proceso de cocción, ya que además del tipo de compuestos de Fe y su interacción con el resto de los constituyentes de la arcilla, la atmósfera oxidante o reductora del horno, así como el ciclo térmico y la temperatura de cocción influyen en la relación ferroso/férrico del producto final de cocción y en los valores de los parámetros Mössbauer de las especies de Fe formadas durante la cocción. Los

trabajos de Scott L., 1954; Bancroft G.M. et al., 1967; Bancroft G.M., 1973; Bouchez et al., 1974; L.H. Bowen 1979; Coey J.M.D., 1980; Maniatis I. et al., 1982; J.R. Gancedo et al., 1985, son ejemplos ilustrativos de la aplicación de la EM a estudios de origen y tecnología de cerámicas.

En investigación de procedencias de cerámicas arqueológicas y localización de antiguas canteras, hay varios trabajos basados en métodos geoquímicos (Mommensen H. 2001), como la espectroscopía Mössbauer (Zheng Y.F. & Hsia Y.F., 1991); termoluminiscencia (TL) (Vaz J.E. et al., 1997) junto con fluorescencia de rayos X de radioisótopos (LaBrecque J.J. et al., 1998); espectroscopía catodoluminiscente (Pivouet P. et al., 1999); susceptibilidad magnética y TL (Rasmussen K.L., 2001); análisis de activación de neutrones (AAN), con los que además se pueden observar alteraciones químicas, estudiando el interior y la superficie de las cerámicas (Balla M. et al., 1990; Carrot F. et al., 1993; Kerschner M. et al., 1993; Slane K.W. et al., 1994; Beal J.W. & Olmez I., 1997; Mommensen H. et al., 1997; Hughes M.J. et al., 1999; Meloni S. et al., 2000; Munita C.S. et al., 2000-2001; Chapdelaine C. et al., 2001; Descantes C. et al., 2001; Bakraji E.H. et al., 2002; Moropoulou A. et al., 2002b; Glascock M.D. & Neff H., 2003; Schwedt A. et al., 2004); espectrometría de masas-plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), con la que se demuestra variaciones elementales significantes entre cerámicas (Holmes L.J. et al., 1995; Pingitore N.E. et al., 1997; Kennett D.J., 2004), junto con ANN (Holmes L.J., et al., 1995); digestión de microondas (MD) junto con espectroscopia de masas y plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) (Kennett D.J. et al., 2002); estudios que combinan los AAN, con la mineralogía y petrología (Day P.M. et al., 1999; Xu A.W. et al., 2001; Munita C.S. et al., 2003 y 2004; Hein A. et al., 2004), o complementados con la microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX) (Druc I.C. et al., 2001; Alvarez R.P. et al., 2003) y con la difracción de rayos X (DRX) (Garrigos J.B.I. et al., 2003); fluorescencia de rayos X (FRX) (Fabbri & Maldera, 1989; Pillay A.E. et al., 2000) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y DRX (De Benedetto G.E. et al., 2002; Barone G. et al., 2003); fluorescencia de energía

dispersiva de rayos x (Hall M. et al., 1999; Zamojska R. & Zamojska R., 2000); espectrometría de fluorescencia de rayos X de reflexión total (FRXT) (Cariati F., et al., 2003), combinados también con AAN (García –Heras M. et al., 2001); análisis comparativos de AAN, FRX (Adan-Bayewitz D. et al., 1999), ICP-MS y espectroscopia de emisión óptica (OES) (Tsolakidou A. & Kilikoglou V. 2002; Hein A. et al., 2002); aplicación de técnicas no destructivas, como la espectroscopía láser de plasma inducido (LIBS), para una identificación instantánea mediante el almacenamiento de distintas cerámicas analizadas por esta técnica, y registradas en bases de datos (Anzano J.M. et al., 2002), o análisis de ablación láser junto con ICP-MS y AAN (Robertson J.D. et al., 2002; Neff H. 2003); caracterización mineralógica y análisis químicos combinados con estudios texturales (Criado E. et al., 2002); análisis de microsonda electrónica en cerámicas y de las rocas de su área fuente (Freestone I.C., 1982; Shriner C. & Dorais M.J. 1999; Dorais M.J. & Shriner C.M., 2002).

Sobre datación de cerámicas arqueológicas mediante termoluminiscencia existen algunos trabajos, como los de Aitken M.J., 1985; Abeyratne M., 1994; Goksu H.Y. & Schwenk P., 2000; Berger T. et al., 2002; Feathers J.K., 2003; Godfrey-Smith D.T. & Casey J.L, 2003; TL y Luminiscencia estimulada ópticamente (OSL) (Bailiff I.K. & Holland N., 2000); TL, ATD y microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET) (Fernández B. et al., 2003).

Respecto a propiedades físicas, hídricas y mecánicas de ladrillos, se ha investigado sobre las relaciones entre características mecánicas y estructura porosa (Hoffmann D. & Niesel K., 1996); sobre la microestructura y las propiedades de transporte, para predecir su comportamiento en ambientes de degradación, mediante técnicas de porosimetría de intrusión de mercurio y MEB, combinadas con técnicas de modelización computerizada (Quenard D.A. et al., 1998); sobre el efecto del modo de moldeo (Elwan M. & El-Didamony H. 1999); sobre la influencia de la tasa de calentamiento en la cocción (Dondi M. et al., 1999); sobre la mejora de las propiedades de resistencia mecánica mediante curado con agua (Assal HH. et al, 1999); sobre el desarrollo de modelos matemáticos para describir el inestable estado

del fenómeno de difusión y contracción de secado de ladrillos (Nascimento J.J.S. et al. 2001); sobre su comportamiento ante estos procesos (Belhamri A. (2003); sobre el efecto de la composición mineralógica y la distribución del tamaño de partícula en la plasticidad de la arcilla (Raimondo M. et al., 2003); sobre la influencia del modo de moldeo y tecnología de cocción en función de la composición de la arcilla (Carretero M.I. et al., 2002); sobre las propiedades tecnológicas según la composición de la arcilla utilizada en la fabricación de ladrillos (Bogahawatta VTL & Poole A.B., 1991; Bauluz B. et al., 2003), y sobre la influencia de la mineralogía y temperatura de cocción en la porosidad de los ladrillos (Cultrone G. et al., 2004).

También existe un elevado número de publicaciones sobre diferentes tipos y mecanismos de alteración, tanto en materiales cerámicos como en piedra natural, existiendo un mayor número de estudios sobre alteraciones en materiales pétreos debidas a la precipitación de minerales por la acción de contaminantes atmosféricos, como los trabajos de Torfs K.M., et al., (1997); Massey S.W. (1999); Cultrone G., et al. (2000); Sabbioni C. (2000) y Grossi C.M & Brimblecombe P. (2002), en los que tratan los efectos del ozono, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> en el deterioro de piedras calcáreas, ladrillos y morteros.

También hay numerosos trabajos sobre alteraciones debidas a florecencias salinas, como los de García Verduch (1999) sobre velos y eflorecencias en ladrillos Bowler G.K. & Winter N.B (1996), cuyas investigaciones muestran que muchos de depósitos salinos en ladrillos consisten en sales dobles de sulfato cálcico y potásico (sinergita) o de sulfato cálcico (yeso); Kuchitsu N. et al. (2000), quienes investigan el deterioro de monumentos de ladrillos debidos a alteraciones salinas en Ayutthaya (Tailandia); Pel L. et al. (2003) tratan sobre el transporte y cristalización de sales (NaCl) en ladrillos; Lubelli B. et al. (2004), estudian el papel de las sales marinas que generan diferentes mecanismos de alteración y deterioro en fachadas de ladrillo.

Palmer R.J & Hirsch P. (1991); Danin A. (1993); Hirsch P. et al. (1995); Aires Barros L. et al. (2000); Mottershead D. & Lucas G. (2000) y Mottershead D. et al. (2003), tratan las alteraciones biológicas en piedra de edificios históricos, debidas a procesos físicos

y químicos a través de agentes biológicos. La acción que ejerce la colonización de microorganismos en ladrillos y otros materiales se considera un tipo de alteración muy frecuente, y en algunos casos pueden dar lugar a la precipitación de minerales secundarios. Se pueden destacar varios trabajos basados en bio-alteraciones y bio-precipitación de minerales en materiales de construcción, como los de Laiz L. et al. (2000); Boquet E. et al. (1973); Carballal R. et al. (2001); Silva B. et al (1999) y Ascaso C. et al. (2000).

Además de la caracterización de estos materiales de construcción y de sus alteraciones, muchas de las investigaciones que se están llevando a cabo actualmente consisten en la prevención y conservación de estos materiales, aportando soluciones para atajar el problema que constituye su degradación por los diferentes tipos de alteración. Se pueden destacar los trabajos de Ren K.B. & Kagi D.A. (1995), que evalúan y prueban la eficacia de la impregnación de ladrillos con silicatos de sodio solubles y emulsiones acuosas de silicona orgánica, como consolidantes y repelentes del agua; Sasse H.R. (1997), desarrolla un nuevo tipo de tecnología de protección ante los ataques físicos, químicos y biológicos para piedra natural, morteros y ladrillos; Demarest V.A. et al. (1998), evalúan la eficacia de diferentes tipos de selladores acrílicos, comprobando la durabilidad midiendo su flexibilidad, propiedades de tensión y capacidad de movimiento en las juntas de fachadas de edificios, así como a escala de laboratorio.

Otra línea de investigación muy interesante es el estudio y desarrollo de métodos y ensayos de caracterización no destructivos; Hirsch P. et al. (1995) identifican microorganismos mediante lavado o ligeros raspados de la superficie de los materiales; Livingston R.A (1996) recopila algunas de estas técnicas para la caracterización de materiales históricos, como los métodos tomográficos; espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) para la determinación de la composición, impurezas paramagnéticas, técnicas de cocción y oxidación superficial de cerámicas (Gualtieri G. & DelMonaco S., 1996); detectores ultrasónicos de fracturas en cerámicas (Rodríguez M.A. et al., 1997); microscopía electrónica de



barrido ambiental (ESEM), para la observación de fracturas por choque térmico y otros efectos de las condiciones ambientales sobre los materiales (Prack E.R., 1993; Corbellani C.E. et al., 1997); sensores láser para medir el deterioro de los materiales causados por las eflorescencias (Binda L. et al., 1999); imágenes térmicas de infrarrojos (IRTI) y vibrómetro Doppler láser de barrido (SLDV) para la detección de las deslaminaciones de cerámicas (De Andrade R.M. et al., 1999); porosimetría al agua para cerámicas cocidas entre 500 y 1060°C (Atcholi K.E. et al., 2000); técnicas termográficas y ultrasónicas en la detección de defectos de adherencia de materiales (Di Tommaso A. & Bastianini F., 2000); espectrómetro portátil de fluorescencia de rayos x (Moioli P. & Seccaroni C., 2000); desarrollo de un cristal ferroeléctrico para diseñar un detector de la señal acústica para medir las propiedades microestructurales bajo la superficie (Yin Q.R. et al., 2001); espectroscopia láser de plasma inducido (LIBS) para una identificación química instantánea (Anzano J.M. et al., 2002); Espectroscopía de impedancia acústica para medir la conductividad, constantes dieléctricas, composición de fases y contactos entre granos (Siddiqi S.A. et al., 2002). Exadaktylos G.E. et al. (2003) demuestran la capacidad de la técnica casi no destructiva de la microperforación para caracterizar in situ las propiedades de resistencia en construcciones de piedra.

Respecto a tratamientos de limpieza sobre superficies pétreas son también interesantes los trabajos de Moropoulou A. & Kefalonitou S. (2002) y Rozniakowski K. et al (2001), que investigan la limpieza de partículas contaminantes sobre la superficie de ladrillos mediante la aplicación de sonda láser. La prevención y eliminación de eflorescencias en tareas de restauración de ladrillos, ha sido investigada por Rincón J.M & Romero M (2001).

También se ha investigado sistemas y técnicas de evaluación de daños y diagnóstico de ladrillos, como por ejemplo Spagnolo GS. & Paoletti D. (1996), quienes desarrollan un sistema digital para evaluar los mecanismos de las eflorescencias en muestras de piedra, y medir al mismo tiempo el daño producido por las cristalizaciones salinas dentro del material; VanBalén K. (1996) desarrolla un sistema computorizado, que



permite definir los tipos y causas de daños en ladrillos antiguos, quien a su vez recoge en un atlas los diferentes tipos de alteraciones. Cultrone G. et al. (2001c), desarrollan ensayos de ultrasonidos y mecánicos combinados con herramientas estadísticas, para analizar las características mineralógicas y físicas de ladrillos.

## **1.2. Climatología y contaminación de Toledo**

Los datos meteorológicos utilizados para el estudio climático de Toledo, se han recogido del libro escrito por Aranda-Alonso F. et al. (1984), donde recopilan las series básicas de temperatura y precipitación, que parten de 1909, aunque otros parámetros sólo se contemplan desde 1931 y unos pocos, desde 1941. Los autores procuraron tratar los datos meteorológicos de la forma más rigurosa y sencilla posible, fruto de miles de observaciones hechas de forma metódica y sistemática a través de los años, realizadas en el viejo Observatorio Toledano del Palacio Lorenzana y en el de Buenavista.

Los datos de contaminantes atmosféricos se han obtenido a través de la Red de contaminación atmosférica elaborada por la consejería de Agricultura y Medio Ambiente de la Junta de Comunidades de Castilla La Mancha.

La información que aportan estos datos es de gran utilidad para evaluar como ha podido afectar el clima a las fachadas de los edificios, e incluso a los ladrillos sometidos a condiciones de enterramiento. Del estudio climatológico y de contaminación se pueden extraer los valores de los parámetros necesarios para aplicar ciclos de envejecimiento acelerado a muestras de ladrillo.

El clima debe concebirse como una síntesis de elementos característicos del mismo, junto a los valores medios, extremos y oscilaciones, están las principales variables meteorológicas que se derivan de factores como la circulación general atmosférica, localización y movimiento de grandes masas de aire, desplazamiento de centros de presión, factores termodinámicos, etc., o condiciones orográficas y topográficas, e incluso hasta el carácter geológico de los suelos.

A continuación se resumen los distintos valores, índices y características de las principales variables meteorológicas de la ciudad de Toledo, enclavada casi en el centro de la península y con coordenadas geográficas de latitud 39° 51'26''N, de longitud 4° 01'28'' W (Greenwich) y 0° 20'12''W (Madrid) y de altitud 532,27 m.

Según la clasificación de Köppen, basada en consideraciones sobre temperatura y humedad que determina distintas zonas térmicas, Toledo pertenece al clima templado ( $10^{\circ}\text{C} < T < 20^{\circ}\text{C}$ ), con una temperatura media anual de  $14,9^{\circ}\text{C}$ ; y con una diferencia de  $19,7^{\circ}\text{C}$  entre el mes más cálido, julio con  $25,7^{\circ}$ , y el más frío, enero con  $6,0^{\circ}\text{C}$ , definiéndolo como clima moderado ( $10^{\circ}\text{C} < \Delta T < 20^{\circ}\text{C}$ ), aunque en el límite de extremado, y continental.

El índice de continentalidad de Toledo se obtiene a partir de la fórmula de Johansson:

$$I_k = \frac{1,6 \cdot \Delta T}{\sin \theta} - 14. \text{ Siendo, } (\Delta T) \text{ la diferencia entre la temperatura media entre el mes}$$

$$\text{más cálido y el más frío, y } \Phi \text{ la latitud geográfica. Así, } I = \frac{1,6 \cdot 19,7^{\circ}}{\sin 39^{\circ}51'} - 14 \approx 35,19.$$

Un clima totalmente continental, tendría un índice de 100, y un clima puramente oceánico 0 (Johansson utilizó como estaciones extremas para clima oceánico, Thorshavn en las Islas Feroe y Verkhoyansk en Siberia, como clima continental).

El índice de Kerner determina el grado de oceanidad, que se calcula con la expresión:

$$I_0 = 100 \cdot \frac{t_0 - t_a}{t_c - t_f}. \text{ Siendo } t_0 \text{ la temperatura media de octubre, } t_a \text{ la temperatura media}$$

de abril, y  $t_c$  y  $t_f$  representan las temperaturas medias del mes más cálido y del mes más frío respectivamente. Para Toledo,  $t_0=15,3^{\circ}$ ,  $t_a=12,9^{\circ}$ ,  $t_c=25,7^{\circ}$  y  $t_f=6,0^{\circ}$ . Así,

$$I_0 = 100 \cdot \frac{15,3 - 12,9}{25,7 - 6,0} = 12,18, \text{ lo que indica una escasa influencia oceánica.}$$

Las dos cadenas montañosas, el Sistema Central y los Montes de Toledo, que podrían actuar como obstáculos naturales que evitasen la influencia atlántica, tienen orientación de W a E, por lo que permiten que excepcionalmente llegue el flujo marítimo de poniente, aunque muy degradado y disminuyendo a medida que avanza hacia el E. No obstante, a excepción de esta circunstancia, el clima de Toledo según queda reflejado en el índice de Johansson se define como continental.

El índice de Lang (1915), determina el grado de aridez o humedad en función de la precipitación y temperatura media anual. En el caso de Toledo, la precipitación media anual es de 377,5 mm, mientras que la temperatura media anual es de 14,9º. El cociente de ambos parámetros ( $L=25,33$ ), clasifica el clima de Toledo como árido ( $L<40$ ).

El criterio de Thornthwaite determina el rendimiento pluviométrico ( $I_T$ ), mediante la

relación existente entre la precipitación y la evaporación,  $I_T = \frac{R}{e} = \sum_1^{12} 115 \left( \frac{R}{t-10} \right)^{10/9}$  en

donde R es la precipitación en pulgadas, e la evaporación expresada en la misma unidad y t la temperatura en grados Fahrenheit. El símbolo sumatorio se extiende a los doce meses del año, figurando en el término correspondiente a cada mes los valores medios de R y t. Los valores  $I_T$  determinan las variedades de clima con distintos tipos de vegetación. Con los datos de Toledo, se tiene para  $I_T$  un valor de 26,72, que corresponde a un clima semiárido con una vegetación de estepa ( $16 \leq I_T \leq 31$ ).

Otras características generales que definen el clima de Toledo son: veranos e inviernos largos y primaveras y otoños cortos; seco con precipitaciones escasas, siendo la nieve muy poco frecuente; árido (vegetación escasa y suelos rocosos y pardo-arcillosos, estos últimos con una difusividad térmica algo elevada y una buena retención de humedad); insolación abundante; fuertemente iluminado en verano y con una ligera tendencia a algo brumoso en invierno; nubosidad media de 3,6 octavos, y cielos frecuentemente despejados; poco ventoso, con predominio de los vientos de componente W y E en segundo término; los meteoros más frecuentes son las calimas, neblinas y nieblas de irradiación.

En el Apéndice I se recogen los datos meteorológicos medios anuales de temperatura, oscilaciones extremas, estaciones térmicas, heladas, olas de frío y calor, humedad, tensión media de vapor, punto de rocío, presión, oscilaciones extremas de presión, precipitaciones, sequías, velocidad y dirección del viento, insolación, evaporación, y meteoros más frecuentes como calimas, neblinas y nieblas de irradiación.

Respecto a contaminantes atmosféricos, hay que señalar que Toledo cuenta con una estación de control de contaminantes atmosféricos que forma parte de la Red de Control de la Contaminación atmosférica de Castilla-La Mancha, y que en líneas generales disfruta de una buena calidad del aire. Los umbrales de ozono (Real decreto 1494 / 1995) no superan los 180 mg / m<sup>3</sup> (valor medido a 22/08/2002). El umbral de alerta de SO<sub>2</sub> estimado en 500 mg / m<sup>3</sup> tampoco es superado en la estación de control de Toledo, al igual que el de NO<sub>2</sub> no superando los 400 mg / m<sup>3</sup> considerados como umbral de alerta, según el Real decreto de 1494 / 1995).

### **1.3. Geología, geomorfología y localización geográfica**

La ciudad de Toledo se sitúa en la Hoja 53 del Mapa Geológico de España (IGME, 1986) a escala 1:200.000, que abarca mayoritariamente la provincia de Toledo, y parte de las provincias de Madrid y Ciudad Real. Los mapas geomorfológicos (Instituto Geográfico Nacional, 1988) y geográficos (Instituto Geográfico Nacional, 2002) donde se ubica la ciudad, corresponden a la Hoja de Toledo-Sonseca a escala 1: 50.000, y a las Hojas 629-III Toledo (35-50) y 629-IV Sta. María de Benquerencia (36-50) a escala 1:25.000.

Topográficamente la ciudad de Toledo delimita tres grandes regiones, al Sur se encuentra la Meseta Toledana, al Norte la región de La Sagra, y la parte central, lo constituye el Valle del Tajo.

**La Meseta Toledana**, desde un punto de vista geológico, pertenece al Macizo cristalino de Toledo, unidad compleja constituida por rocas metamórficas de tipo migmatítico, junto con rocas plutónicas y enclaves de rocas menos afectadas por el metamorfismo.

Las rocas de bajo metamorfismo son pizarras con intercalaciones de niveles de calizas, dolomías y calcoesquistos, sobre las que aparece discordante un nivel de conglomerados que pasan a alternancia con cuarcitas y pizarras, tienen edad Paleozoica (Cámbrico inferior, superior y Ordovícico), afloran en el centro de la meseta Toledana, formando los relieves de la alineación de los cerros del Pulgar, Layos, Nambroca y Almonacid, que se sitúan entre las dos unidades geológicas cristalinas, quedando al Norte la migmatítica y al sur la granítica. El piso culminante que corona los relieves montañosos aislados lo forman las cuarcitas armoricanas Ordovícicas del Arenig.

Las rocas plutónicas afloran al Sur de la Meseta y están representadas por un batolito granítico intrusivo de edad hercínica, en el que se distinguen granodioritas y adamellitas.

El casco antiguo de Toledo se asienta sobre el zócalo migmatítico, en el Norte de la meseta Toledana, donde el río Tajo, que discurre de Este a Oeste, forma un meandro encajado que ha dado lugar a un valle estrecho de vertientes abruptas que rodean el caso histórico de Toledo. Las rocas que constituyen este complejo de alto metamorfismo catazonal (facies anfibolitas), son principalmente arteritas (estructura bandeada con mayor componente feldespático que micáceo), anatexitas (rocas intermedias entre las gneisico-migmatíticas y las graníticas, compuestas de cuarzo, ortosa y plagioclasa, con textura gruesa, agmatitas (mineralogía de las arteritas pero sin estructura bandeada).

**El valle del Tajo**, se corresponde geológicamente con la llanura aluvial cuaternaria del Tajo. Los valles de la vertiente Norte, descienden rectos en dirección N-S buscando el nivel de base en el río Tajo. La vertiente Sur está formada por el escalón topográfico que enlaza la superficie de la Meseta Toledana con el fondo del valle. Los barrancos que han labrado profundos surcos proceden del interior de la meseta cristalina y del borde superior del propio escalón topográfico. Esta unidad está formada por depósitos de sedimentos pleistocenos y holocenos de origen fluvial, que han dado lugar a los fondos aluviales del valle del Tajo y a su sistema de terrazas. Los depósitos de las terrazas son cantos, gravas, arenas, básicamente cuarcíticas, y limos de litología cuarcítica, con una importante proporción de granitos y menor de calizas. Los fondos aluviales están constituidos por materiales finos, arenas, arcillas y limos.

En el margen derecho del río (al Norte) se encuentran materiales terciarios miocenos de granulometría gruesa formados principalmente por conglomerados y arenas, y es sólo a medida que se avanza hacia el norte cuando comienzan a aparecer arcillas, margas y calizas margosas correspondientes al Mioceno Superior. En general, hacia el Oeste y a lo largo del valle del río Tajo, aparece una monótona sucesión de margas rojizas y arenas arcósicas, más o menos arcillosas, con algunos niveles delgados de cuarcita, cuarzo, y rocas cristalinas muy alteradas. Esta facies detrítica se denomina «Facies Toledo» y es característica del borde sur de la fosa del Tajo.

En el margen izquierdo del río Tajo (al Sur), dentro de la llanura aluvial, se han localizado restos de antiguas tejas, que por el fácil acceso a la ciudad de Toledo, su proximidad al río, y por las arcillas que aparecen intercaladas en terrazas aluviales cuaternarias, en las que abundan limos, arenas y arcillas, estaban ubicadas en zonas perfectas para fabricar los ladrillos de la mayor parte de los edificios históricos de Toledo.

**La región de La Sagra**, se encuentra en la cuenca terciaria del Tajo, unidad que se extiende al Norte de Toledo desde su contacto con el macizo cristalino. Sobre ella se asienta el Valle del Tajo, a excepción del tramo correspondiente a la parte del zócalo migmatítico donde se ubica el casco histórico de Toledo. Los materiales que constituyen esta unidad están formados por rocas sedimentarias premiocenas, conjunto de edad cretácica, formado por una serie de areniscas con intercalaciones margosas sobre las que afloran calizas blancas muy erosionadas. Sobre estos materiales calcáreos se apoyan terrazas fluviales o coluviones de ladera. Estos afloramientos son muy escasos, limitándose al Este de la ciudad de Toledo, asociados a las grandes fracturas alpinas, y adosados al escarpe Norte del macizo cristalino, en el contacto de los materiales migmatíticos del zócalo y los sedimentos miocenos.

La serie miocena del borde Sur de la Cuenca del Tajo, se puede dividir en cinco unidades litoestratigráficas, en función de su mineralogía y química (García Romero E. et al, 1990). Las formaciones con carácter más terrígeno («Formación de Arenas Gruesas Rojas», «Formación de Arenas Gruesas Pardas» y «Formación de Arenas Finas con Sepiolita, Sílex y Carbonatos»), presentan una composición mineralógica resultante de los procesos de herencia de los productos de alteración del área fuente, a excepción de los niveles de sepiolita y ópalo que aparecen en la «Formación de Arenas Finas con Sepiolita, Sílex y Carbonatos», que son depósitos autógenos. Las formaciones detríticas más finas («Formación de Arcillas Rojas de la Sagra» y «Formación de Arcilla Verdes») son el resultado de fenómenos de transformación y neoformación.



Los materiales de la «Formación de Arenas Gruesas Rojas» proceden directamente de la erosión de los Montes de Toledo, y se caracterizan por la presencia de abundantes cantos angulosos de rocas metamórficas debido a un transporte corto con mala clasificación. Son sedimentos depositados en las zonas proximales de los abanicos aluviales situados en el borde sur de la depresión y transportados por procesos de «debris-flow» y de «stream -flow». Los filosilicatos que constituyen esta formación, principalmente esmectita, junto con illita subordinada, resultado de la alteración, en el área fuente, de feldespatos y micas, probablemente bajo un clima semiárido. Esta unidad pasa lateralmente hacia el interior de la cuenca, a la «Formación de Arcillas Rojas de la Sagra», con la que presenta una clara continuidad lateral. Los sedimentos que la forman son principalmente lutitas illíticas que constituyen la base de la industria cerámica de la región. Hacia el Oeste y en continuidad con la formación anterior, se encuentra la «Formación de Arenas Finas con Sepiolita, Sílex y Carbonatos», constituida principalmente por sedimentos terrígenos de origen ígneo, que puede seguirse hasta zonas muy próximas al borde noroccidental de la cuenca donde debería situarse su área fuente. En las zonas más distales, entre los sedimentos terrígenos, se encuentran intercalados niveles lenticulares de sepiolita que son explotados en algunos puntos, asociados a esmectitas magnéticas, rocas carbonáticas o silíceas según los sectores. El medio de sedimentación de estos materiales en la región de La Sagra, corresponde a las partes más distales de un sistema de abanicos aluviales que se desarrolló en dicho borde. Sobre la «Formación de Arcillas Rojas de la Sagra», y en total continuidad, se encuentra «Formación de Arcilla Verdes», de naturaleza principalmente lutítica con filosilicatos mayoritarios, esmectitas magnéticas de composición saponítica. Sus características sedimentológicas son las propias de una facies de «mud-flat» depositada en los márgenes del núcleo evaporítico de la cuenca. El techo de esta formación está formado por una alternancia de lutitas, arenas y carbonatos, que ocupan la posición estratigráfica más alta. Por último, está la «Formación de Arenas Gruesas Pardas» la cual se encuentra recubriendo parcialmente las formaciones anteriores a excepción de las Arcillas Verdes.

## 1.4. Objetivos

Los principales objetivos de esta Tesis Doctoral son:

1. Caracterizar los ladrillos antiguos de Toledo pertenecientes a edificios históricos de diversas épocas, con diferentes composiciones químicas y mineralógicas, y distintas propiedades físicas, para conocer sus características estéticas (color y dimensiones), composicionales (química, mineralogía y temperatura de cocción) y tecnológicas (propiedades físicas, hídricas y mecánicas), con la finalidad de seleccionar las rutinas de caracterización y fabricación, y las materias primas más apropiadas, para elaborar ladrillos de sustitución para ser empleados en tareas de restauración.

2. Caracterizar las alteraciones presentes en los ladrillos históricos, y evaluar el estado de conservación de los mismos, a partir de la relación entre sus propiedades físicas, y la determinación de su composición, temperatura de cocción, edad, ubicación dentro de los edificios, y presencia de diferentes tipos y abundancia de huellas de alteración.

Las modificaciones en la composición y en las propiedades físicas, hídricas y mecánicas de los ladrillos históricos, se pueden conocer a partir de la caracterización tecnológica e instrumental, y posterior estudio comparativo, entre ladrillos antiguos y probetas elaboradas con las arcillas de las canteras históricas. Este estudio, permite predecir la durabilidad y comportamiento de ladrillos nuevos que se fabriquen a partir de composiciones similares.

Para lograr estos dos objetivos principales se deben ejecutar los siguientes propósitos:

➤ Localización de las arcillas de las antiguas canteras, mediante la correlación de elementos traza y minerales pesados presentes en los ladrillos y las facies arcillosas cercanas, a través de análisis químicos de fluorescencia de rayos X y microsonda electrónica, y otras técnicas complementarias. La finalidad de este objetivo, es conocer la composición de partida de las arcillas con las que se hicieron los ladrillos históricos, y poder fabricar con ella ladrillos de sustitución, o adecuar otras arcillas comerciales, así como para elaborar probetas experimentales cocidas a diferentes temperaturas, y estudiar las transformaciones físico-químicas durante y después de la cocción.

- Caracterizar las probetas experimentales de arcilla cocida, empleando arcillas de las canteras históricas, para establecer comparaciones con los ladrillos antiguos, y conocer así el grado de deterioro de los mismos.
- Otros objetivos secundarios derivados de los experimentos y análisis realizados con materiales de Toledo son:
  - Intentar correlacionar las dataciones absolutas de ladrillos por Luminiscencia con la información arqueológica y conocer la técnica de Luminiscencia estimulada óptimamente.
  - Explicar la presencia de nódulos de manganeso asociados a películas orgánicas en ladrillos históricos enterrados utilizando la espectrometría fotoelectrónica de rayos X para determinar los estados de valencia del manganeso y conocer la propia técnica en el Instituto de Catálisis del CSIC.
  - Determinar las relaciones ferroso-férricas de ladrillos históricos utilizando la espectroscopia mösbauer en el Instituto de Química-Física Rocasolano del CSIC.
  - Diseñar experimentos de transporte de CO<sub>2</sub> por vía húmeda a través de la porosidad de ladrillos calcáreos para introducir mejoras en la fabricación actual de ladrillos calcáreos de Castilla la Mancha.
  - Diseñar nuevas recetas de fabricación de ladrillos sustitutivos históricos para Toledo utilizando diferentes mezclas de arcillas históricas y comerciales, y realizar generalizaciones para aplicarlos en otras ciudades con Patrimonio arquitectónico de ladrillo.

## **1.5. Fases de trabajo**

Para alcanzar los objetivos propuestos, este proyecto se ha organizado en las siguientes fases de investigación:

### **1.5.1. Muestreo y caracterización de ladrillos**

La situación idónea para este tipo de estudios es obtener muestras de ladrillos de todas las épocas históricas, y dentro de las mismas tener muestras representativas correspondientes a condiciones de enterramiento (yacimientos arqueológicos) y a condiciones áreas (edificios), y dentro de estas últimas, de muros exteriores (fachadas y patios) y muros interiores (sótanos y pisos superiores). Sin embargo, en la práctica la toma de muestras de ladrillos históricos depende de las intervenciones de restauración que se estén realizando durante el periodo de ejecución del trabajo. Por ello, este muestreo ha necesitado la colaboración de arqueólogos especializados de la Diputación Provincial de Toledo. Las muestras de ladrillos históricos se extrajeron por medio de paletas, martillos, macetas y cortafríos, picos, mazas y alcotanas, raspando la tierra, mortero o argamasa que servía de trabazón de piedras y ladrillos, y eliminando las piedras y trozos de teja y ladrillo que ejercían de cuña entre la mampostería y las verdugadas.

Para la caracterización de ladrillos, se consideró que las técnicas instrumentales más adecuadas eran la difracción de rayos X (DRX) para determinar la composición mineralógica, y los ensayos tecnológicos para las propiedades petro-físicas, resistencia a compresión, absorción y succión de agua, densidad y porosidad.

La determinación de la temperatura de cocción se ha estimado a partir de las fases minerales presentes en el ladrillo, características de una temperatura de cocción determinada. Para conseguir más información se ha empleado el método de los recocidos, que se basa en la aparición y desaparición de especies minerales una vez que se ha superado la temperatura de cocción original.

El estado de conservación de los ladrillos históricos se ha determinado través de la relación de sus propiedades físicas, del estudio de la morfología, química y tipos y abundancia de huellas de alteración presentes, tanto en la superficie como el interior de los ladrillos la observación mediante microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX), y de la influencia que ejercen en el deterioro de los ladrillos, la mineralogía, temperatura de cocción de las piezas, edad de las mismas, ambiente de exposición: condiciones de enterramiento o condiciones sub-aéreas, y en este caso, la ubicación y localización en el edificio, así como los posteriores estudios comparativos con las probetas elaboradas con las arcillas de las antiguas canteras.

La determinación de la edad de los ladrillos, aunque se puede realizar de un modo aproximado a partir del estilo arquitectónico del lugar o fachada donde se encuentra ubicado el ladrillo, característico de una época determinada, se han llevado a cabo análisis de Luminiscencia ópticamente estimulada en algunas muestras de ladrillos, para contrastar los resultados sobre datación de ladrillos con los proporcionados por los arqueólogos (Ver Apéndice II).

#### **1.5.2. Muestreo y caracterización de arcillas**

La selección y muestreo de arcillas se ha realizado para elaborar probetas de arcilla cocida a escala de laboratorio, por un lado, con las mismas arcillas utilizadas en la fabricación de los ladrillos históricos de Toledo, y por otro, con arcillas comerciales actuales de la región toledana de La Sagra. La finalidad de la elaboración y caracterización de probetas experimentales es conocer como se encontraba el material inicialmente, es decir sin alterar, utilizando métodos manuales así como de fabricación semi-industrial modernos (probetas extrusionadas).

Para seleccionar la zona de muestreo de arcillas que supuestamente se corresponden con las arcillas de las antiguas canteras que abastecieron de ladrillos y tejas a la ciudad de Toledo durante siglos, la documentación histórica existente es muy útil junto con la información geológica y cartografía aérea, centrándose así, en zonas más

concretas y con mayores posibilidades de ser las canteras de procedencia de estos ladrillos. Para la identificación de canteras también fué muy útil la utilización de la cartografía aérea, ya que se pudieron detectar depresiones en el terreno correspondientes a extracciones históricas en estas zonas. Antes del muestreo es conveniente completar un estudio geológico local para dar fiabilidad a la localización de antiguas canteras.

La localización se realiza de forma progresiva, considerando como zonas más probables las más próximas al monumento, por el requisito de proximidad en los monumentos antiguos, ya que los materiales y las canteras utilizadas en la construcción del patrimonio histórico monumental de más de un siglo estaban limitados a su proximidad con la obra y con vías de transporte adecuados (Fort R. 1990).

Para seleccionar la arcilla más adecuada para la fabricación de probetas experimentales para los ensayos tecnológicos, se ha tenido en cuenta la composición mineralógica (DRX) y el color que adquiere la arcilla después de la cocción, observable una vez que se ha sometido a las arcillas a los análisis térmicos diferenciales (ATD) hasta 1000°C. La plasticidad y granulometría de las arcillas son también propiedades de selección para la fabricación de probetas. Tanto en los ladrillos históricos como en las arcillas de las antiguas canteras, se han realizado análisis químicos por fluorescencia de rayos X (FRX) para correlaciones de elementos traza, y la microsonda electrónica (ME), para realizar análisis químicos puntuales de los granos minerales y correlacionar minerales pesados. La correlación de determinados elementos traza y minerales característicos, presentes en ladrillos y en arcillas de canteras cercanas permite aproximar la arcilla de procedencia de cada ladrillo histórico objeto de estudio.

### **1.5.3. Fabricación y caracterización de probetas de arcilla cocida**

Se fabricaron probetas de arcilla cocida a escala de laboratorio, con arcillas de propiedades más adecuadas y con mayores similitudes composicionales a los ladrillos históricos. Una vez elaboradas las probetas extrusionadas y manuales, se cocieron a diferentes temperaturas dentro del rango de temperaturas originales de cocción estimadas para los ladrillos históricos, y posteriormente se realizaron sus correspondientes análisis de caracterización, instrumentales y tecnológicos. De igual modo se fabricaron probetas utilizando arcillas comerciales de canteras actuales de la Región de La Sagra. Las probetas, una vez elaboradas, se sometieron a estudios similares a los empleados en la caracterización de ladrillos históricos, tanto instrumentales como tecnológicos (DRX, ATD, porosimetrías, ensayos de resistencia a compresión, succión y absorción de agua y densidad).

La caracterización de estas probetas permite tener una idea de como se encontraban los ladrillos históricos inicialmente, es decir sin alterar, para conocer las variaciones de sus propiedades físicas, hídricas y mecánicas. La razón de seguir un procedimiento de fabricación actual por medio de extrusión, además del método manual, se debe a que actualmente los procedimientos de ensayo para determinar la calidad de un producto cerámico se realizan siempre con arcilla extrusionada, que da lugar a unas probetas con unas propiedades físicas ligeramente diferentes a las propiedades de partida de unas probetas elaboradas de forma manual, como en el caso de los ladrillos históricos. Por tanto, se ha considerado interesante obtener un producto cerámico fabricado con técnicas actuales pero empleando una materia prima que en tiempos pasados se empleó en la fabricación de ladrillos siguiendo una metodología manual, y comparar así los resultados obtenidos con ambos procedimientos empleando las mismas arcillas históricas y actuales.

Se fabricaron probetas de arcilla mediante extrusión, siguiendo el procedimiento de fabricación que actualmente se sigue en las fábricas de ladrillo, utilizando una extrusora de menores dimensiones para obtener probetas paralelepípedicas de tamaño

manejable. El proceso de secado y cocción ha sido el mismo que el utilizado actualmente en las fábricas de ladrillos, pero empleando un horno eléctrico en la cocción de las probetas. También se fabricaron probetas manuales, como antiguamente se hacía, y que incluso hoy en día se sigue haciendo en pequeñas fábricas familiares, en las que se elabora el denominado ladrillo rústico o ladrillo de era. Se utilizaron gradillas de madera y se prensaron manualmente. El proceso de secado y cocción fué el mismo que para las probetas extrusionadas, ya que en un horno de leña no se controla bien la temperatura de cocción.



## **2. TÉCNICAS ANALÍTICAS Y ENSAYOS TECNOLÓGICOS**

En la ejecución de los ensayos tecnológicos se han seguido los procedimientos descritos en la normativa nacional y europea aplicable a materiales cerámicos para la construcción. Se cortaron probetas paralelepípedicas de distintas dimensiones, ya que, en algunos casos, no se disponía de ladrillos enteros debido a la fragmentación de las piezas y al gran número requerido para realizar estos ensayos. No obstante, en los casos en los que fue posible se utilizaron las piezas enteras.

Básicamente, ladrillos y arcillas están compuestos por fases minerales sólidas que se analizan con los mismos equipos analíticos. Sin embargo, ambos tienen propiedades físicas muy diferentes que se miden con rutinas analíticas específicas, y la interpretación de los resultados difiere ligeramente en función de los materiales y de los objetivos perseguidos con su caracterización.

A continuación se detalla, el procedimiento operativo para la preparación de probetas de arcilla cocida a escala de laboratorio y los análisis y ensayos de caracterización instrumental y tecnológica, de ladrillos, probetas y arcillas.

### **2.1. Preparación de probetas experimentales de arcilla cocida**

Para la preparación de probetas extrusionadas y para poder completar la totalidad del ensayo tecnológico conviene utilizar 10kg de muestra molida, por si es necesario hacer repeticiones o comprobaciones posteriores. La Fig. 2.1-1 recoge las fotografías que reflejan el proceso de elaboración de probetas.

#### **2.1.1. Secado de arcillas**

La preparación de probetas comienza secando en estufa las arcillas que se van a utilizar, antes de su molienda en la machacadora de mandíbulas. El secado debe hacerse a temperaturas no superiores a 60º para evitar pérdidas de propiedades de la arcilla y manteniendo una humedad residual de al menos el 1-2%.

### **2.1.2. Molienda de arcillas**

Los terrones de arcilla, seca y fría, de mayor tamaño se introducen en la machacadora, con las mandíbulas separadas para obtener terrones de tamaños menores de 2-6 cm. Seguidamente se pasan por el laminador o molino de martillos dependiendo del proceso que quiera estudiarse, seco o semihúmedo. El molino de martillos contiene una rejilla que retiene tamaños de grano superiores a 0,5 mm. La muestra así obtenida está preparada para su extrusión. La Fig. 2.1-2 muestra los diferentes tipos de molinos y morteros que existen para la molienda de arcillas.

### **2.1.3. Amasado de arcillas**

La muestra molida se introduce en la amasadora en marcha, manteniendo la agitación durante al menos 5 minutos (si se trata de una mezcla, se aconseja un tiempo de al menos 15 minutos). A continuación, se añade agua destilada lentamente, desde un frasco lavador o pulverizador, dejando transcurrir tiempo entre adición y adición para que la humedad se reparta homogéneamente. El proceso continúa hasta que se comprueba manualmente que la plasticidad de la masa es suficiente para ser extrusionada. La agitación se mantiene, sin adición de agua, durante 5 minutos para asegurar la homogeneidad de la pasta, que ya puede ser extrusionada o mantenerse en un saco de plástico cerrado entre 12 y 24 horas.

### **2.1.4. Extrusionado de arcillas**

Se ajusta el molde para dar forma a las probetas y se comienza a añadir arcilla a la extrusora hasta que el molde y el cilindro estén totalmente llenos, se enciende la bomba de vacío procurando que se mantenga por encima del 75% de vacío. La pasta recirculará hasta que se considere que las piezas se obtienen totalmente exentas de aire. A continuación podrán cortarse las probetas de 125 mm de longitud, referenciándolas, numerándolas y marcándolas con un calibre pie de rey o un marcador, separadas por 100 mm para medir las contracciones de secado y de cocción.

## EQUIPOS Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN TECNOLÓGICA DE PROBETAS



Vista general de la planta piloto de fabricación semi-industrial



mortero de discos



Molino de discos



Detalle mandíbulas



Detalle martillos



mortero de bolas



Molino de mandíbulas



Molino de martillos



Molino de bolas

Figura 2.1-1. Herramientas de molienda para preparación de muestras de ladrillos y arcillas.

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*

Se prepararán un total de 60 probetas, las 30 primeras para la realización de ensayos de las probetas sin ningún tipo de alteración, y el resto para poder realizar los mismos ensayos una vez aplicados los ciclos de envejecimiento acelerado.

#### **2.1.5. Secado de probetas**

Las probetas obtenidas se dejan secar 24 horas al aire, transcurrido ese tiempo se mantendrán, en estufa, durante 24 horas a 60°-70°C°, y por último se elevará la temperatura de la estufa a 110°C, manteniéndolas hasta peso constante.

#### **2.1.6. Cocción de probetas**

Una vez secas y enfriadas en un desecador, se procede a la fase de cocción. En este estudio se han elegido temperaturas de cocción que oscilan entre las que se estima que se han cocido los ladrillos históricos, es decir entre los 700°C y los 1000°C. Por ello, se efectúan cocciones de 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C. Se utilizan hornos eléctricos con velocidades de calentamiento de 3-4°C/minuto, y permanencia de 3 horas a la temperatura máxima de cocción y enfriamiento libre.

Se considera una temperatura óptima de cocción, aquella con la que se obtenga una resistencia a flexión alta, la contracción de cocción no sea superior al 6%, y el sonido de las probetas sea claramente metálico al chocar con una superficie metálica.



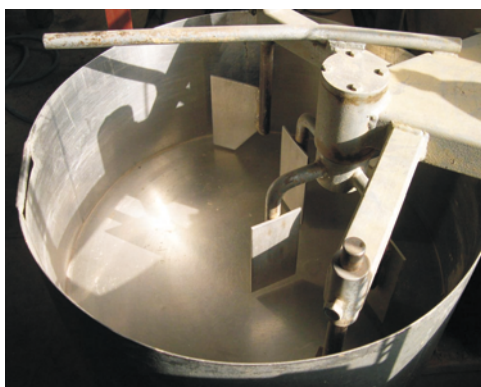
## EQUIPOS Y MÉTODOS DE FABRICACIÓN TECNOLÓGICA DE PROBETAS



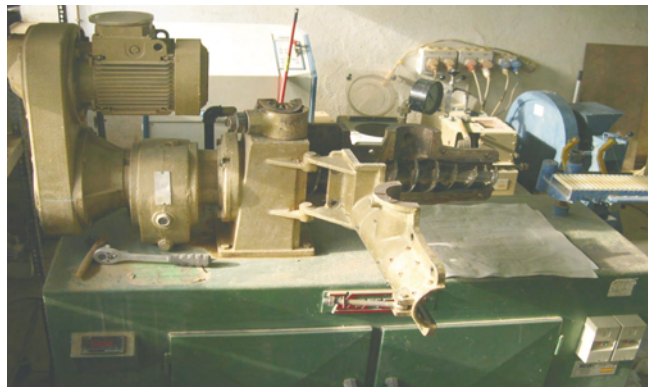
**Estufa**



**Hornos de cocción**



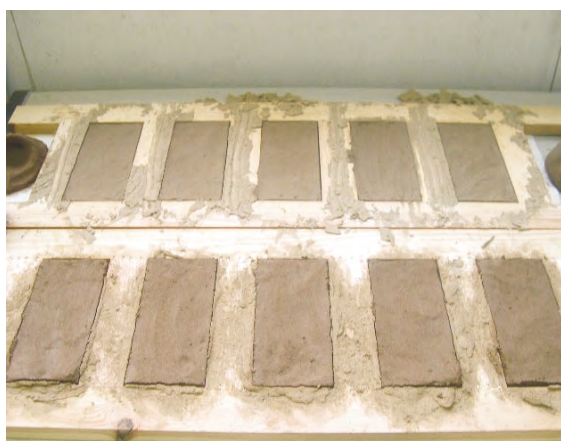
**Amasadora**



**Extrusora**



**Probetas extrusionadas**



**Probetas manuales**

**Figura 2.1-2.** Técnicas y herramientas para la fabricación tecnológica de productos cerámicos.

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*

## **2.2. Ensayos tecnológicos**

Bajo esta denominación se agrupan todos aquellos ensayos que determinan las propiedades físicas, hídricas y mecánicas de ladrillos históricos y probetas de arcilla cocida. Esta caracterización se ha llevado a cabo en el Centro Tecnológico de Toledo, siguiendo procedimientos de acuerdo a los métodos descritos en la normativa nacional y europea aplicable a materiales cerámicos de construcción. La densidad se ha calculado según la norma UNE-EN 772-3:1999. Las normas UNE 67027:1984 y 67031:1985-1986 se han utilizado en los ensayos de absorción y succión de agua. La resistencia a compresión se ha llevado a cabo según la norma UNE 67026 / 1M:1995 EX. La porosidad de las muestras se ha realizado mediante porosimetría de intrusión de mercurio. En las probetas también se ha calculado la resistencia a flexión, y en las arcillas se ha determinado únicamente su plasticidad y granulometría, mediante procedimientos no normalizados. La Fig.2.2-1 recoge las imágenes de los diferentes ensayos y equipos necesarios para la caracterización tecnológica de arcillas y ladrillos.

### **2.2.1. Plasticidad de arcillas**

La plasticidad de las arcillas determina la propiedad que tienen al ser sometidas a una fuerza, de cambiar de forma, sin romperse ni agrietarse y sin recuperar su forma inicial cuando cesa la fuerza.

Para calcular la plasticidad de las arcillas estudiadas se ha elegido el método de la determinación de los Límites de Atterberg, esto es el Límite Líquido y el Límite Plástico.

El límite líquido es la humedad con la que un surco que separa dos mitades de una pasta de arcilla a ensayar, se cierra a lo largo de su fondo en una distancia de unos 13 mm, cuando se deja caer la cuchara de Casagrande 25 veces desde una altura de 1 mm. Después de moler y hacer pasar por el tamiz de 0,5 mm, se toman 100 g de muestra que se amasa con la cantidad de agua necesaria, a juicio del operador, para que se precisen de 30 a 35 golpes para cerrar el surco. Se deja la mezcla en reposo

durante una hora y se amasa de nuevo, añadiendo agua si fuera preciso, al final de este período. A continuación, se separa la cuchara del soporte y se sujeta firmemente con la mano, colocando en su parte inferior una porción de la pasta amasada, teniendo cuidado de que no queden burbujas dentro de la masa y se iguala la superficie con una espátula. Manteniendo la cuchara en la palma de la mano, se hace un surco en dirección vertical con el acanalador, manteniendo en todo momento el acanalador perpendicular a la superficie de la cuchara. Se coloca de nuevo la cuchara en el aparato y se gira la manivela, a razón de dos vueltas por segundo, contando los golpes necesarios para que las paredes del surco se unan, por el fondo del mismo, en una distancia de 13 mm. Si el número de golpes está comprendido entre 15 y 35 (ambos inclusive), se toma una muestra de unos 15 g del material próximo a las paredes del surco, en la parte donde se cerró, y se determina su humedad. Si el número de golpes no está entre 15 y 35, la determinación no es válida. Se repite el ensayo hasta obtener una determinación entre 15 y 25 golpes y otra entre 25 y 35.

Se llevan las dos determinaciones a un gráfico que tenga en abcisas el número de golpes y en ordenadas la humedad, en escala logarítmica. Se traza la paralela a la línea de trazos en dicho gráfico que equidista de los dos puntos anteriores, dejando uno por arriba y otro por abajo. La humedad del punto de intersección de esta recta con la ordenada de 25 golpes corresponde al límite líquido.

El Límite plástico es la humedad más baja con la que pueden formarse cilindros de arcilla de unos 3 mm de diámetro, rodando dicho material entre la palma de la mano y una superficie lisa, sin que dichos cilindros se desmoronen. Una vez molida y tamizada la muestra por el tamiz de 0,5 mm, se toman 20 g a los que se les añade agua destilada y amasa hasta obtener una bola. A continuación se toman porciones de la bola formada para hacer cilindros rodando el material con la palma de la mano sobre una superficie plana. Si al llegar el cilindro a un diámetro de unos 3 mm no se ha desmoronado, se sigue amasando con la mano y repitiendo la operación de obtención del cilindro, hasta que se desmorone al alcanzar los 3 mm de diámetro, se continúa con el proceso hasta obtener unos 5 g de muestra, y a continuación se pesan y se

introducen en un pesasustancias previamente tarado y se dejan secar hasta peso constante a 105-110°C en la estufa de desecación. Con otra porción de la bola amasada se repite la operación. El límite plástico será la medida de las dos humedades calculadas, aplicando la ecuación:  $\%H_i = \frac{P_{hi} - P_{si}}{P_{si}} \times 100$ . Donde,  $P_{hi}$  es el peso del material húmedo, descontando el peso del pesasustancias, y  $P_{si}$  es el peso del material seco, descontando el peso del pesasustancias.

### 2.2.2. Agua de moldeo de probetas

Se toman cuatro probetas, previamente pesadas, y una vez realizado el proceso de secado se dejan enfriar en un desecador, procediendo después a la pesada y medida de las tres primeras probetas con el calibre pie de rey, de la separación entre las marcas hechas a la salida de extrusión. Estas y la cuarta probeta se reserva para el ensayo de resistencia a flexión. El agua de moldeo se calculará aplicando la siguiente

expresión:  $\%H_2O = \frac{P_v - P_{ps}}{P_s} \times 100$ ; Donde,  $P_v$  es el peso de la probeta antes del proceso de secado (peso en verde), y  $P_s$  es el peso de la probeta una vez seca.

El resultado se expresará como el valor medio de las tres piezas.

### 2.2.3. Contracción de secado y cocción de probetas

La contracción de secado se calculará aplicando la siguiente ecuación: % Contracción de secado =  $\frac{L_v - L_s}{L_s} \times 100$ ; Donde:  $L_v$  es la longitud de las marcas efectuadas después de la extrusión, en nuestro caso es igual a 100mm y  $L_s$  es la longitud medida sobre la pieza seca.

Como resultado se dará el valor medio de las tres probetas



En el caso de la medición de la contracción experimentada por las probetas tras la cocción se efectuará del mismo modo que para el caso de la contracción de secado, para ello se anotarán las distancias entre las marcas antes y después de cada cocción.

#### **2.2.4. Agua de revenido de probetas**

Se utilizan otras tres probetas, y se someten al mismo proceso de secado descrito anteriormente. Una vez secas se pesarán ( $P_s$ ) y posteriormente se colocan dentro de la cámara de revenido en la que permanecerán a una humedad relativa del 100% durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se pesarán.

El agua de revenido se calculará utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{agua de revenido (\%)} = \frac{P_r - P_s}{P_s} \times 100 ; \text{ Donde, } P_r \text{ es el peso de la probeta revenida y } P_s$$

es el peso de la probeta seca.

Como resultado se consigna el valor medio de las tres probetas. No deben producirse condensaciones sobre las probetas cuando estén dentro de la cámara de revenido. Las pesadas de las probetas revenidas deben hacerse con gran rapidez para evitar pérdidas. El agua de revenido, cuando las probetas tienen una porosidad adecuada debe estar entre el 2 y el 4%. La resistencia a flexión, que se determina sobre estas probetas, debe estar entre un 50% y un 60% de la resistencia de probetas secas sin revenir.

#### **2.2.5. Pérdida de masa de probetas**

Este ensayo se realiza una vez cocidas las probetas, y se determina pesando la probeta seca y la probeta después de la cocción aplicando la ecuación siguiente:

% Pérdida de masa =  $\frac{P_s - P_c}{P_s} \times 100$ ; Donde,  $P_s$  es el peso de la probeta seca y  $P_c$  es el peso de la probeta cocida.

#### 2.2.6. Densidad real y aparente de probetas y ladrillos

En las probetas de arcilla cocida se determina la densidad aparente, con tres probetas cocidas a la temperatura de cocción requerida, determinando su masa mediante la balanza. A continuación se sumergen en agua hirviendo y se mantienen así durante tres horas. Se llena la probeta hasta 180 ml, se introduce la pieza cocida y se mide, mediante la graduación de la probeta, el aumento de volumen, que corresponderá al volumen de la pieza ( $V_p$ ).

La densidad aparente se calculará aplicando la siguiente ecuación:

Densidad aparente ( $g / cm^3$ ) =  $\frac{P_p}{V_p}$ ; Donde,  $P_p$  es el peso de la probeta en gramos y  $V_p$  es el volumen de la probeta en  $cm^3$ .

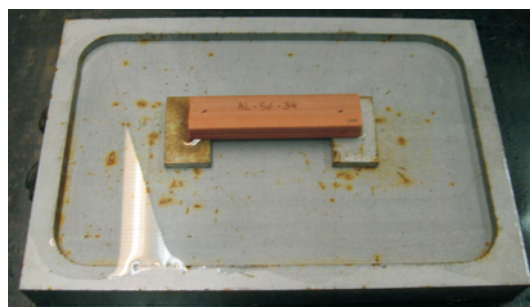
Para determinar la densidad de los ladrillos históricos se siguió el ensayo de la norma UNE EN 772-3-99, calculando el volumen neto, el porcentaje de huecos y la masa de las piezas. El fundamento de este ensayo es obtener el volumen neto de una pieza por pesada en el aire y en el agua, calculando su densidad real a partir de la relación entre su masa y su volumen neto.

Primeramente se mide la longitud ( $l_u$ ), el ancho ( $W_u$ ) y la altura ( $h_u$ ). A continuación se sumerge la probeta en un recipiente con agua de manera que quede totalmente cubierta, durante al menos 1 hora. Cuando las masas aparentes ( $M_{wu}$ ) medidas en dos pesadas sucesivas a intervalos de 30 min. difieran en menos de 0,2%, se saca la probeta del agua y se registra el resultado de la segunda pesada como la masa aparente ( $M_{wu}$ ).

## EQUIPOS Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN TECNOLÓGICA DE LADRILLOS, PROBETAS Y ARCILLAS



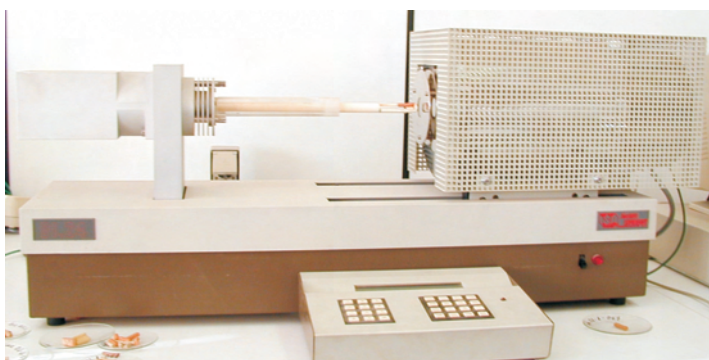
Porosímetro de intrusión de mercurio



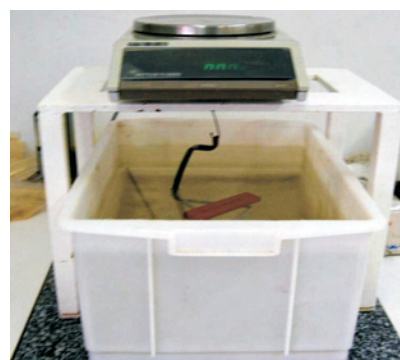
Ensayo de succión de agua



Ensayo de absorción de agua



Dilatómetro



Ensayo de densidad



Prensa de compresión y flexión



Cuchara de Casagrande

Figura 2.2-1. Técnicas de caracterización tecnológica de productos cerámicos y arcillas.

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

Se retira el agua superficial con un paño húmedo y se determina la masa ( $M_{au}$ ) inmediatamente. La temperatura de ensayo ha sido de 21,6°C, y la densidad del agua para esta temperatura es de 0,9975 g/cm<sup>3</sup>.

Para calcular el volumen neto de la probeta ( $V_{nu}$ ), se resta la masa obtenida por inmersión en agua, de la obtenida por pesada al aire libre ( $M_{au} - M_{wu}$ ) y se divide por la densidad del agua ( $\rho_w$ ). A la determinación de la densidad por medio de este procedimiento también se le conoce como método de la pesada hidrostática. La fórmula para conocer el volumen neto de la probeta es la siguiente:  $V_{nu} = (M_{au} - M_{wu}) / \rho_w$ . Una vez conocido el volumen neto y la masa, se puede calcular la densidad a partir de la fórmula  $\rho_m = M_m / V_{nu}$ . Donde,  $\rho_m$  es la densidad de la muestra (g/cm<sup>3</sup>);  $M_m$  es la masa de la muestra seca, determinada hasta obtener una pesada constante (g) y  $V_{nu}$ : volumen neto de la muestra (cm<sup>3</sup>)

#### **2.2.7. Absorción de agua de probetas y ladrillos**

Las probetas frías y secas, se pesan con una exactitud de 0,01g. Una vez pesadas se colocan en un recipiente procurando colocarlas apoyadas en uno de los lados. Se añade agua destilada hasta  $\frac{1}{4}$  de la altura de la probeta, media hora después se añade más agua hasta  $\frac{1}{2}$  de la probeta y a los 45 minutos se repite la operación hasta alcanzar lo  $\frac{3}{4}$ . Transcurrida media hora desde la última adición de agua, se cubre totalmente las probetas sobrepasándolas 5 mm. Al cabo de 24 horas de la última adición de agua, se extraen las probetas del recipiente, se secan con un paño húmedo y se pesan.

Para determinar la absorción de agua se aplica la siguiente fórmula: Absorción de agua (%) =  $\frac{P - P_{ci}}{P_c} \times 100$ ; donde,  $P_i$  es el peso de la probeta embebida (después de las 24 horas de inmersión en agua fría) y  $P_c$  es el peso de la probeta cocida. El resultado se da con una exactitud de 0,01%.

La absorción de agua de los ladrillos históricos se realiza según la norma UNE 67-027-84. El objetivo del mismo definido por esta norma es el de calcular el tanto por ciento de agua absorbida expresado en relación a la masa del ladrillo desecado.

Las dimensiones de las probetas han sido como mínimo 10cm de largo, 10 cm de ancho y en cada caso el alto del ladrillo, y el tamaño de la muestra debe ser de tres probetas. Para poder realizar el ensayo, las probetas se desecaron en estufa a 100°C, pesándolas a las 21 y a las 24 horas de desecación. Si la diferencia de peso es inferior al 0,1% se dan por desecadas. En caso contrario, se continúa desecando y pesando hasta que la diferencia entre pesadas consecutivas sea inferior al límite señalado. El intervalo mínimo entre pesadas consecutivas es de tres horas. La última pesada es el peso en seco,  $G_s$ . Después de enfriadas al aire, las probetas se introducen de canto en el tanque de agua de forma que su inmersión completa se consiga en un tiempo mínimo de tres horas.

A las 24 horas de comenzar la inmersión, se saca del agua cada probeta, se seca con un paño húmedo y se pesa, volviendo a introducirla en agua. Cada 24 horas se continúa pesando hasta que dos pesadas consecutivas difieran en menos de 0,1%. La última pesada es el peso después de la absorción,  $G_e$ . El agua absorbida es la diferencia entre  $G_e$  y  $G_s$ . Todas las pesadas se deben realizar con un error inferior a 0,05%. La absorción  $A$  de cada probeta, se calcula mediante la siguiente fórmula:  $A = (G_e - G_s) / G_s * 100$ . La absorción específica que se tomará como resultado del ensayo será la media aritmética de los resultados obtenidos con las tres probetas.

#### **2.2.8. Succión de agua de probetas y ladrillos**

Para realizar el ensayo de succión capilar de probetas y ladrillos históricos se ha seguido el procedimiento indicado por la norma UNE 67-031-86, cuyo objetivo es determinar la capacidad inicial de imbibición de agua por capilaridad, mediante inmersión parcial en un tiempo definido.



La muestra a analizar está formada por tres probetas, que se deben pesar con una precisión de 0,1 g, y se dejan secar a una temperatura comprendida entre 100 y 110°C hasta obtener un peso constante. A continuación, se mide el área  $A_i$  de la cara de la pieza en contacto con el agua, con precisión del 1%. Se llena un recipiente nivelado de agua hasta el borde, manteniendo el nivel constante durante todo el ensayo. La probeta se coloca en posición de tabla. Se asienta sobre los apoyos y se mantiene así durante 1min. A continuación se saca la probeta, secándose superficialmente con un paño escurrido y se obtiene su peso,  $Q_i$  en gramos. La succión  $S_i$  de cada pieza se expresa en gramos por centímetro cuadrado y minuto con precisión de 0,01 g /cm<sup>2</sup> min, y se calcula según la fórmula:  $S_i = (Q_i - P_i) / A_i$ . Donde,  $S_i$  es la succión capilar del ladrillo (g/ cm<sup>2</sup> \* mi);  $Q_i$  es el peso del ladrillo después de la inmersión (g);  $P_i$  es el peso del ladrillo antes de la inmersión (g);  $A_i$  es el área en centímetros cuadrados de la tabla del ladrillo en contacto con el agua, descontando los posibles taladros (cm<sup>2</sup>).

Como resultado del ensayo se da el valor individual de la succión de cada una de las probetas y el valor medio de las tres.

#### **2.2.9. Resistencia a compresión de ladrillos**

La determinación de la resistencia a compresión se ha realizado de acuerdo a la norma UNE 67-026-95. Se ha usado una prensa Ibertest mod. Mebh 1500. Se utilizaron 3 probetas por muestra, que con el fin de conseguir la planeidad y paralelismo de las caras de aplicación de la carga, se refrentaron con azufre con espesor de 3-6 mm. Todas las probetas se ensayaron someténdolas a esfuerzo normal, aplicando la carga centrada en las caras de la probeta. La velocidad de carga ha sido de 8,5 kN/s.

Los resultados se obtienen aplicando la siguiente expresión:

$\sigma_c = G / A$ . Donde,  $\sigma_c$  es la resistencia a la compresión en Mpa; G es la carga máxima que admite la probeta expresada en MN, y A: Área media de las bases superior e inferior sin descontar orificios, expresada en metros cuadrados.

Los resultados se han expresado en daN/cm<sup>2</sup>, pues hay algunas normativas vigentes que todavía manejan esas medidas. 1 Mpa = 10 daN/cm<sup>2</sup>

#### **2.2.10. Resistencia flexión de probetas y ladrillos**

Este procedimiento es aplicable a todo tipo de probetas, ya sean secas, revenidas o cocidas. Las muestras se apoyarán sobre los cilindros inferiores de la prensa, de tal manera que exista una distancia, entre apoyos de 10 cm. A continuación se aplicará una carga creciente y regular sobre el centro de la muestra hasta la rotura de la misma. Una vez rota se medirá con el calibre pie de rey la sección de rotura. La

resistencia a flexión se calcula con la siguiente ecuación:  $Q = \frac{3 \times l \times P}{2 \times a \times b^2} = \frac{15000 \times P}{a \times b^2}$ ;

donde, Q es la resistencia a flexión expresada en kg/cm<sup>2</sup>; P es la carga ejercida en el momento de la rotura expresada en kgf; a es la dimensión mayor de la sección (mm); b es la dimensión menor de la sección (mm); l es la distancia entre apoyos (mm), en nuestro caso es igual a 100mm.

#### **2.2.11. Porosimetría de intrusión de mercurio de probetas y ladrillos**

Esta técnica proporciona información sobre el sistema poroso de las muestras, midiendo la distribución del volumen de poros en función del tamaño de acceso al poro.

El equipo utilizado ha sido un Micromeritics Autopore III. S.9400. Los resultados se representan en forma de curvas que expresan la presión con respecto al incremento de intrusión de Hg, el diámetro de poro con respecto a su área y al incremento de



intrusión de Hg. Igualmente se representa el porcentaje de porosidad abierta y cerrada, según la diferencia entre el volumen de mercurio intruído y el extruído.

#### **2.2.12. Dilatometría de ladrillos**

Este análisis aporta información sobre las reacciones físico-químicas que se producen en los materiales en función de las variaciones dimensionales, contracciones y dilataciones que tienen lugar cuando la muestra es sometida a calentamiento.

Para este estudio se fabricaron probetas de 15 x 5 x 5mm, que se colocan en el dilatómetro Adamel Lhomargil modelo DI-24, que es un horno dotado de un dispositivo de medida de longitud. Se ha programado un ciclo de calentamiento hasta 1000°C a una velocidad de 3º/minuto, y enfriamiento libre hasta temperatura ambiente.

#### **2.2.13. Colorimetría de probetas y ladrillos**

Esta técnica determina el color de los productos cerámicos, ladrillos históricos y probetas de arcilla cocida a escala de laboratorio, asigna una nomenclatura Standard, en base a la obtención de las coordenadas cromáticas representadas dentro de un sistema de coordenadas cartesianas que contienen cada uno de los colores del espectro. Este sistema de coordenadas se conoce como diagrama de color o diagrama cromático de la CIE (Comisión Internationale de l'Eclairage, 1931). Los valores triestímulos XYZ y los valores asociados Yxy de espacio de color constituyen la base de este diagrama. El concepto de los valores triestímulos está basado en la teoría de los tres componentes de la visión del color, que establece que el ojo posee receptores para tres colores primarios (rojo, verde y azul) y que todos los colores son visualizados como mezclas de estos tres colores primarios. Los valores de las coordenadas cromáticas "x" e "y" (que corresponden a los atributos, tono y saturación) se pueden obtener directamente a partir de equipos de medida, pero estos valores

provienen de las ecuaciones:  $x = \frac{X}{X+Y+Z}$ ;  $y = \frac{Y}{X+Y+Z}$ , es decir, provienen de

los valores triestímulos. El valor del triestímulo Y se corresponde con el atributo de la

claridad, conocido habitualmente por factor de luminancia o reflectancia luminosa, expresada en tanto por ciento. La determinación de las coordenadas cromáticas (x,y), y del factor de luminancia (Y), se ha realizado con un colorímetro Minolta, CR-14, utilizando un patrón blanco. Los valores triestímulo obtenidos con el colorímetro:  $X_n=94.81$ ;  $Y_n=100.00$  y  $Z_n=107.33$ , son el resultado de las condiciones de medida utilizadas (Gilabert E.J., 2002), del iluminante patrón de la CIE D65, del iluminante colorimétrico que representa la luz del día pero conteniendo parte de la región ultravioleta con una temperatura de color de 6504K, y de la geometría de medida, iluminación / observación, en la que la muestra es iluminada por uno o más haces cuyos ejes forman un ángulo de  $45^\circ \pm 2^\circ$  con la normal a la superficie a medir. El ángulo del observador patrón utilizado ha sido de  $10^\circ$ .

Las medidas se han llevado a cabo en el interior de cada ladrillo histórico, por la heterogeneidad que existe entre la superficie de tonos más claros, como consecuencia de los procesos de alteración, y el interior de color más intenso y más parecido al color original del ladrillo recién cocido. La determinación del color en las probetas de arcilla cocida es importante de cara a comprobar si realmente se ha obtenido un producto con la coloración requerida, o al menos similar a la de los ladrillos históricos que se quieren reproducir, ya que además de guardar un equilibrio físico-químico, las piezas de sustitución cuando se llevan a cabo tareas de restauración del patrimonio arquitectónico también deben guardar un equilibrio estético. En las probetas sólo se ha medido la coloración superficial, ya que en el interior y la superficie de los ladrillos es homogénea.

### **2.3. Caracterización instrumental**

En este trabajo se ha denominado técnicas de caracterización instrumental, a todos aquellos análisis que determinan su textura (MO, MEB), composición química (FRX, EDS, EM) y mineralógica (DRX, ME), las reacciones físico-químicas (ATD, TL/LEO), y las pérdidas de peso (TG) que se producen cuando las muestras son sometidas a calentamiento. La Fig. 2.3-1 y 2.3-4 muestran las fotografías de las diferentes técnicas y equipos de análisis de caracterización instrumental.

#### **2.3.1. Microscopía óptica de polarización (MO)**

Se ha utilizado un microscopio petrográfico de luz transmitida Nikon Eclipse C 600 POL equipado con un sistema automático de fotografía, cámara digital Nikon coolpix 950. Para caracterizar mineralógicamente los carbonatos, las láminas delgadas se tiñeron según el método de Lindholm y Finkelman (1972) (tinción selectiva con alizarina roja y ferrocianuro potásico), que permite diferenciar dolomitas y diferentes tipos de calcita en función del contenido en Fe. Para diferenciar entre feldespatos sódicos y potásicos, las láminas se atacaron con ácido fluorhídrico y se tiñeron con cobaltinitrito sódico.

La microscopía de polarización permite establecer comparaciones y similitudes entre ladrillos históricos y probetas fabricadas con las mismas arcillas históricas que se emplearon antiguamente.

#### **2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)**

El tipo de Microscopio Electrónico de Barrido utilizado es de la marca FEI QUANTA 200 que opera con tres modos de vacío (alto vacío, bajo vacío y modo ambiental) con detectores de electrones secundarios y retrodispersados para todos los modos de vacío, el Microscopio dispone de un sistema de análisis integrado OXFORD Instruments Analytical-Inca con dos detectores de rayos X que se pueden usar simultánea y alternativamente, uno EDS (Energía Dispersiva) y otro WDS (Longitud de

Onda Dispersiva). Se ha utilizado un Sputter Coater SC510 BIORAD, para el recubrimiento con Oro. Las condiciones generales y específicas de las muestras son las siguientes: i) XL20 Y Quanta 200 en Alto Vacío; depende del tipo de muestra, pero han de ser sólidos secos, o en la última fase de deshidratación, con los tratamientos de fijación y post-fijación ya realizados. La metalización con grafito o con oro, se puede realizar en el laboratorio. ii) Quanta 200 en Bajo vacío y ambiental; en este caso las muestras se podrán meter sin preparación previa, sin metalizar ni deshidratar e incluso húmedas. Los análisis químicos y la imagen en estos modos de vacío son menos precisos.

La microscopía Electrónica de Barrido ha servido para observar el comportamiento y evolución de la textura y fases minerales presentes en las probetas de arcilla cocida a medida que aumenta la temperatura de cocción y comparar con los ladrillos históricos.

### **2.3.3. Difracción de rayos X (DRX)**

El estudio mineralógico se ha efectuado mediante un difractómetro de rayos X Philips PW-1710, utilizando radiación Cu-K, monocromador de grafito y rendija de divergencia automática. Las condiciones estándar de trabajo han sido: constante de tiempo 0,5 s, velocidad de exploración 7°/min, ángulo de registro 3-75° (2 $\theta$ ) y una intensidad de radiación de 40 Kw y 40 mA.

Todos los análisis difractométricos de los ladrillos se han realizado sobre muestras en polvo, para la determinación de la mineralogía global, tanto de las muestras sin recocer como de los recocidos a diferentes temperaturas, para ello las muestras se trituraron en un molino de discos a 1.400 rpm. Posteriormente se molieron en mortero de ágata hasta un tamaño inferior a 50  $\mu$ m. La Tabla 2-1 muestra los poderes reflectantes utilizados para la cuantificación de las fases minerales en la DRX.

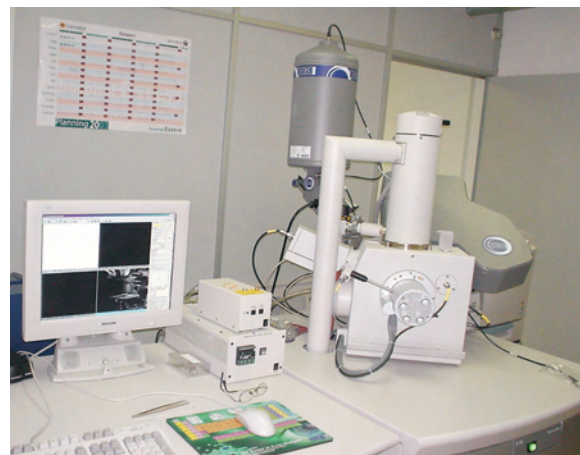
## EQUIPOS Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL DE LADILLOS, PROBETAS Y ARCILLAS



**Vista general del laboratorio de productos cerámicos y materias primas**



**Difractómetro de Rayos X**



**Microscopio Electrónico de Barrido**



**Análisis Térmico Diferencial Y Termogravimétrico**



**Fluorescencia de Rayos X**

**Figura 2.3-1. Técnicas de caracterización instrumental de productos cerámicos y arcillas.**

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*



**Tabla 2-1.** Poderes reflectantes (P:R) utilizados en la mineralogía global

MINERAL	P.R	(hkl) Å
cuarzo	1,50	4,26
Feldespato k	1,00	3,24
Feldespato Na	1,00	3,19
Filosilicatos	0,10-0,15	4,45
calcita	1,00	3,03
Dolomita	1,00	2,88

En los análisis de difracción de rayos X de arcillas, además de la mineralogía global, es necesario también realizar análisis específicos de la fracción arcilla, esto es, agregado orientado (A.O), muestra solvatada con etilenglicol (A.O + E.G) y tratamiento térmico de la muestra (A.O. + 550°C), ya que la intensidad de los picos de los filosilicatos es mucho menor que las del resto de las fases minerales.

En el Museo Nacional de Ciencias Naturales y para algunas de las arcillas de Toledo, se utilizaron modificaciones originales a la DRX para estudiar el secado de pastas cerámicas: calentadores, higrómetros y análisis termo-diferenciales y espectrales.

El diseño y construcción de una puerta original para cámaras de difracción de rayos X tradicionales permite el alojamiento de fluidos termo-refrigerantes y la introducción de un conjunto de nuevos accesorios mecánicos, sensores y termopares conectados a circuitos electrónicos controlados por varios programas informáticos originales (Sirdat y Tambor) y comerciales (Itools, Spectrawin). Los elementos calefactores (resistencia sobre soporte cerámico y lámpara halógena) se controlan con estrategia de software PID (proporcional, integrada y derivativa) con controladores térmicos y tiristores controlados por un PC a través de un puerto serie RS232. Al controlador térmico se le ha añadido un relay que puede accionar una electro-válvula del circuito de refrigeración-calefacción interna de la misma puerta, o bien, para activar una placa Peltier para refrigerar la base del nuevo portamuestras de aluminio.

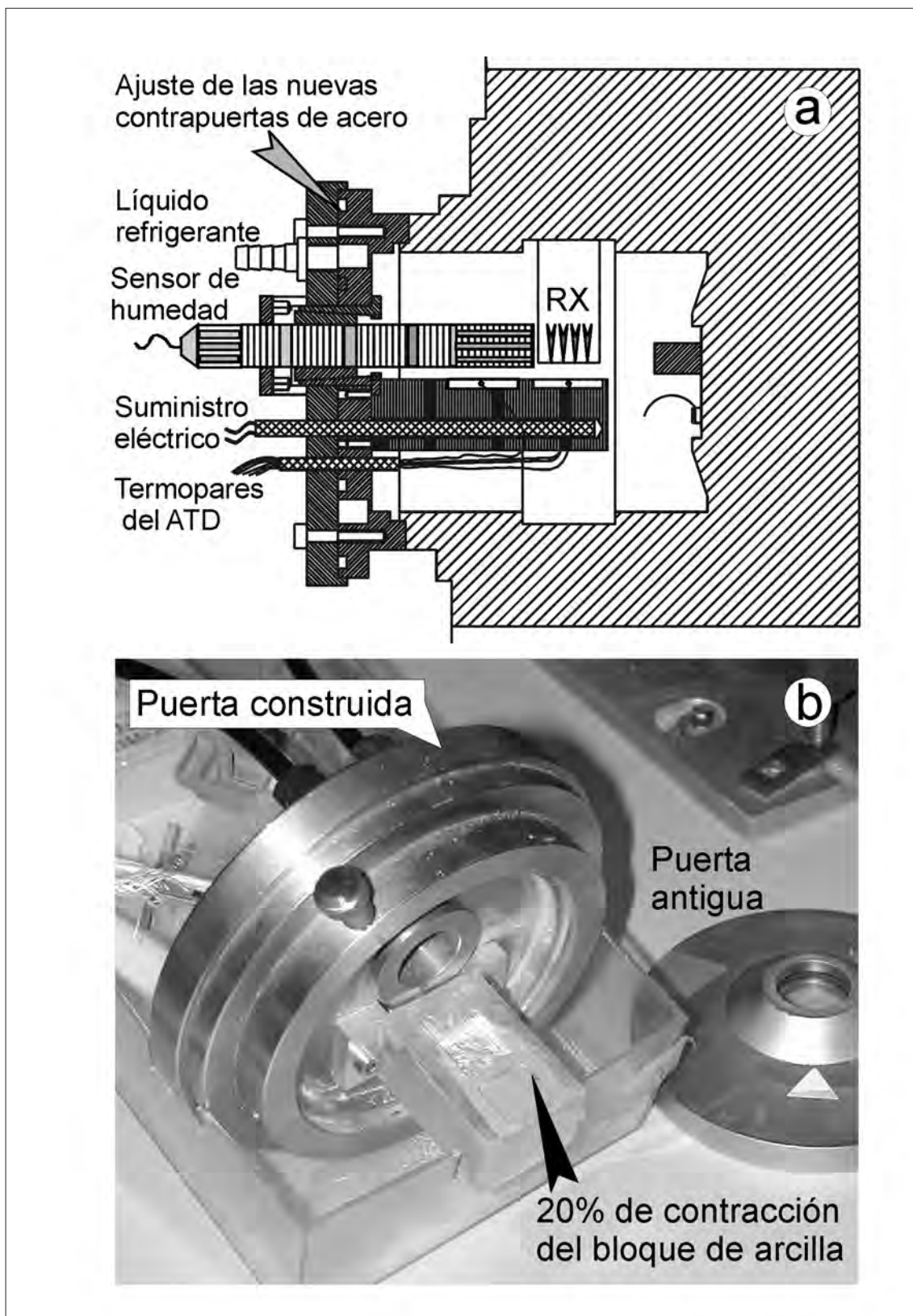
El agujero grande superior de la nueva puerta permite introducir una fibra óptica para llevar la luz que emite la muestra por radio-luminiscencia hacia un espectrómetro CCD comercial Ocean Optics. Un nuevo circuito electrónico adicional creado en el Museo Nacional de Ciencias Naturales permite medir las diferencias de temperaturas entre la muestra que se está difractando-calentado y la muestra patrón que también se está calentando en el mismo porta- muestras, el sistema electrónico mide 50 temperaturas por segundo en continuo (Fig. 2.3-2 y Fig. 2.3-3). En lugar de la fibra óptica se puede alojar un higrómetro RS que mide la humedad relativa ambiental mientras que la muestra emite agua al calentarse. Con los elementos calefactores disponibles, se está trabajando en el intervalo térmico de +17 a +200°C°, otras restricciones de operación vienen dadas por las combinaciones de elementos de estimulación de muestra (calentamiento e irradiación) y de los elementos de detección (Geiger-XRD, espectros CCD, humedad, imagen-silueta, termopares, ATD) [García-Guinea J. et al; (2000); García-Guinea J. et al; (2004)]. Mediante este sistema, se pueden detectar sutiles cambios de fase y deshidrataciones en las arcillas por métodos espectrales, estructurales y térmicos. También se han realizado difracciones de rayos X convencionales para caracterizar las arcillas, con análisis semi-cuantitativo de las mismas.

En los ladrillos históricos y en las probetas de arcilla cocida, también se llevaron a cabo análisis de DRX de la mineralogía global para estudiar la evolución de las fases minerales tras su cocción a diferentes temperaturas, 700°, 800°, 900° Y 1000°C, y para observar si las probetas cocidas presentan análogas composiciones que las de los ladrillos históricos.

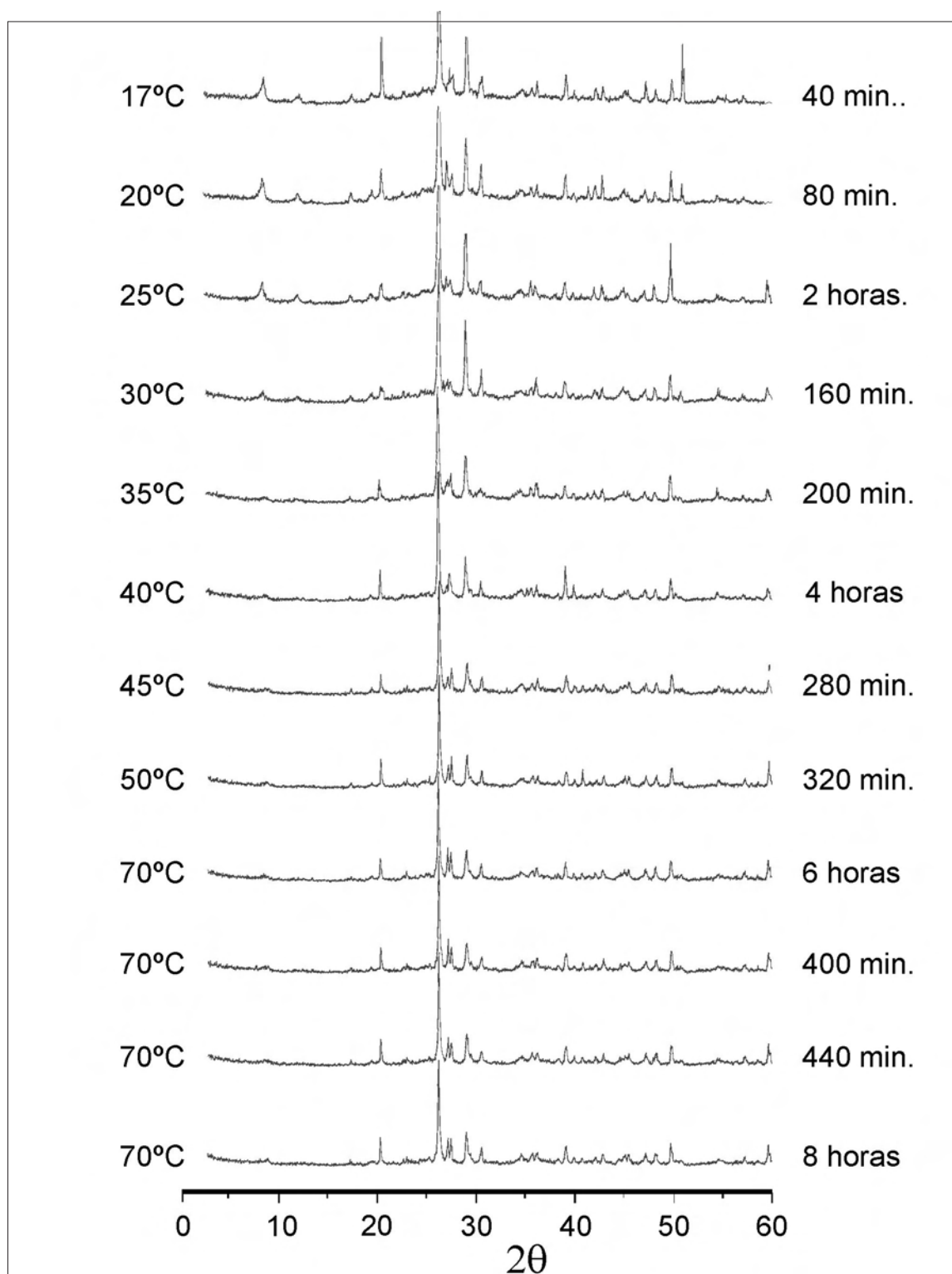
#### **2.3.4. Análisis térmico diferencial (ATD)**

Los ATD, tanto de los ladrillos como de las arcillas se realizaron en un analizador simultáneo TG-ATD-DSC Setaram, Labsys CS 32-CS 332 Controller del Centro Tecnológico de Toledo, con las mismas condiciones de análisis. Como material de referencia se ha utilizado alúmina, y nitrógeno como gas de purga.





**Figura 2.3-2.** Detalles del nuevo montaje experimental utilizado para el registro de secuencias de difractogramas con control de temperatura y humedad relativa.



**Figura 2.3-3.** Secuencia no isotermal de difractogramas de arcilla imitando un proceso natural de secado de ladrillo de era bajo un día soleado.

Los análisis se han realizado en atmósfera de aire, con un ciclo de calentamiento entre 20° y 1000°C, con una primera rampa de calentamiento entre 20°-80°C a velocidad de 15°C/min, una segunda rampa entre 80° y 1000°C a velocidad de 10°C/min, y una isoterma a esta temperatura durante 5min. Las muestras se redujeron a polvo mediante molino de disco, y a continuación en un mortero de ágata para reducirlas a un polvo fino, pesando en una balanza una cantidad aproximada de  $50 \pm 5$  mg, para cada ensayo.

El ATD permite conocer la termodinámica de las reacciones físico químicas que se producen en una sustancia (deshidrataciones, deshidroxilaciones, descarboxilaciones, cristalizaciones, etc.), y las temperaturas a las que tienen lugar, a través de la medida de la diferencia de temperaturas entre la muestra y el material de referencia, estando las dos especies sometidas al mismo régimen de temperatura, en una atmósfera determinada y en un ciclo de calentamiento o enfriamiento a velocidad controlada. A su vez, las curvas de ATD permiten identificar la composición mineralógica de la muestra, ya que los picos endotérmicos y exotérmicos obtenidos se atribuyen a reacciones químicas en sólidos específicos.

Por otro lado, el calentamiento de las arcillas hasta 1000°C durante las medidas de ATD genera una cocción cerámica que ofrece un producto acabado cocido, al que se le pueden medir algunas propiedades físicas interesantes, por ejemplo el color.

En este caso, y de la misma forma, también se pretende estudiar la evolución de las fases minerales tras la cocción de las probetas a diferentes temperaturas, además de tratar de comparar los resultados con los obtenidos en los análisis térmicos de los recocidos de los ladrillos.

#### **2.3.5. Análisis termogravimétrico (ATG)**

Los ATG se han realizado simultáneamente con los ATD en el mismo equipo Setaram, Labsys CS 32-CS 332 Controller, ya que el equipo va registrando a través de una microbalanza de precisión las pérdidas o ganancias de peso que se producen en la

muestra a medida que aumenta la temperatura de calentamiento. Las condiciones de análisis son las mismas que las empleadas en los ATD, y los resultados obtenidos están estrechamente relacionados, ya que un efecto endotérmico registrado mediante ATD, que podría indicar una reacción de descomposición, deshidratación, deshidroxilación, etc, suele estar asociado con una pérdida de peso y normalmente un efecto exotérmico como puede ser una cristalización suele estar asociado con ligeras ganancias de peso.

Las determinaciones termogravimétricas, de pérdidas y ganancias de peso y de los intervalos de temperatura a las que se producen, permiten conocer a que temperaturas se debe controlar la velocidad de calentamiento y/o atmósfera del horno durante el proceso de cocción de las arcillas.

#### **2.3.6. Fluorescencia de rayos X (FRX)**

Estos análisis se han realizado con un espectrómetro secuencial (PHILIPS MAGIC.PRO) dispersivo de longitud de onda equipado con un tubo de rayos X con anticátodo de Rodio, del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la facultad de Ciencias Químicas de Ciudad Real, para las muestras de arcilla, y en otro equipo igual en el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC, Madrid), para las muestras de ladrillo.

Las medidas se realizaron por un barrido de longitudes de onda abarcando una amplia zona del espectro comprendido desde el fluor en adelante, en este caso se ha determinado la composición semicuantitativa de las muestras en elementos mayoritarios: Si, Al, Mg, Ca, Fe, Mn, Na, K, Ti, Pb y algunos elementos traza (Mn, Ba, Sr, Zr, Cr, V, Ni, Co, Y, La, Rb, F, B, Cl, Cd, Li, Cu, Zn, P, S), tanto en los ladrillos históricos como en las muestras de arcilla seleccionadas para la fabricación de probetas. El programa utilizado es un Semicuantitativo IQ + PHILIPS. Las medidas se han llevado a cabo sobre perlas preparadas por fusión alcalina a 1100 °C en la perladora PERLX3 (0,3 g. de material y 5,5 g. de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  como fundente) para el análisis cuantitativo de elementos mayoritarios e intermedios, y en pastilla (8 g. de

material compactados con 4 ml de elvacite al 20% en acetona y prensados a 200 KN cm<sup>-2</sup>) para el análisis cualitativo y cuantitativo de elementos minoritarios y trazas. Los resultados se han expresado en porcentaje de óxidos. Los análisis de FRX son útiles cuando se correlacionan determinados elementos traza para determinar la procedencia de objetos cerámicos arqueológicos.

### **2.3.7. Termoluminiscencia (TL) y Luminiscencia estimulada ópticamente (LEO)**

Para determinar las edades absolutas de ladrillos de edificios históricos de Toledo, se han aplicado técnicas de luminiscencia, mediante una metodología tradicional (Universidad de Sheffield) y otra más novedosa (Universidad de Oxford), ambas basadas en la luminiscencia estimulada ópticamente, utilizada generalmente para la datación de sedimentos, pero considerada más precisa que la Termoluminiscencia, habitualmente utilizada en datación de cerámicas arqueológicas. Los resultados obtenidos se deben comparar con los proporcionados por las fuentes documentales arqueológicas. La termoluminiscencia (TL) o la luminiscencia estimulada ópticamente, es la luminiscencia (luz) emitida mediante calentamiento o iluminación respectivamente debido a la emisión de energía previamente absorbida y acumulada en los materiales cristalinos a través de la acción de una radiación ionizante procedente de la radiactividad natural o artificial. Cuando una cerámica es calentada, durante su fabricación o en algún momento de su uso, y cuando un sedimento es expuesto a la luz solar antes de su deposición, la TL/OSL adquirida a lo largo de su vida geológica es eliminada. El "reloj" luminiscente es puesto a cero.

Por tanto, la TL/OSL se acumula en respuesta a la radiación ionizante recibida durante el periodo de enterramiento de la cerámica o sedimento. El nivel de TL/OSL observado en muestras antiguas depende de la *dosis de radiación absorbida (dosis equivalente)*, y por tanto se puede relacionar con el tiempo transcurrido desde el último calentamiento / iluminación una vez que se ha calculado la *dosis anual recibida* (durante el enterramiento) para poder determinar la edad del material según la siguiente ecuación:

$$\text{Edad (años)} = \frac{\text{Dosis de radiación total absorbida (Gy)}}{\text{Dosis de radiación anual (dosis ambiental + dosis interna) (Gy / a)}}$$

En el laboratorio de Oxford se efectuaron los análisis de OSL aplicando la "Post-IR blue OSL" (Banerjee et al. 2001), metodología que ofrece buenos resultados con la ventaja de no necesitar preparación de la muestra y la obtención de datos se consigue en dos días. Se ha utilizado un equipo TL/OSL reader Mini -Sys II T-Da-15, RisØ del National Laboratory Roskilde Denmark.

En el laboratorio de Sheffield se llevaron a cabo los análisis de OSL tradicionales, con su respectiva preparación de muestras, necesitando un total de 10 días mínimo para la obtención de resultados. Esta misma preparación de muestra es la empleada para la datación de cerámicas por Termoluminiscencia. En este caso en lugar de utilizar una muestra polimineral se utiliza únicamente la señal del cuarzo. El equipo utilizado ha sido un TL/OSL reader Da-12, RisØ que puede hacer Termoluminiscencia (TL) y Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL) (ambos infrarrojos (IRSL) y mediciones estimuladas con luz verde (GLSL).

Los procedimientos de preparación de muestras y los resultados obtenidos se han recogido en el Apéndice II.

#### **2.3.8. Microsonda electrónica (ME)**

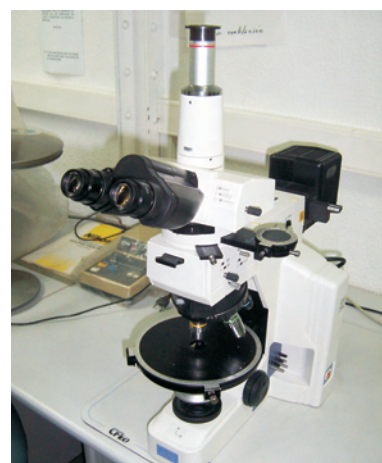
La microsonda electrónica es de gran utilidad en el análisis de pequeños granos de minerales pesados (granates, piroxenos, ilmenitas, circones, etc), examinados con lupa binocular, y extraídos en algunos casos con aguja de acero, y en otros, mediante tamizado tras moler las muestras en molino de martillos. Los análisis se han llevado a cabo tanto en los ladrillos históricos como en sus potenciales materias primas, para establecer relaciones genéticas.



## EQUIPOS Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL DE LADILLOS, PROBETAS Y ARCILLAS



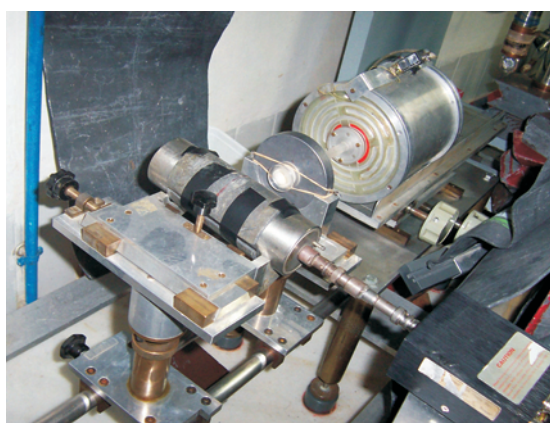
Microsonda Electrónica



Microscopio óptico



Equipo de Termoluminiscencia



Espectrómetro Mössbauer



Equipo láser para granulometría de arcillas



Colorímetro

Figura 2.3-4. Técnicas de caracterización instrumental de productos cerámicos y arcillas.

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN



El equipo se encuentra en el Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid. La marca del equipo es JEOL, modelo Superprobe JXA-8900M. Cuenta con cuatro espectrómetros (4 canales) en donde están alojados los siguientes cristales: Canal 1: TAP y LD2; Canal 2: PETJ y LIF; Canal 3: PETJ y LIF; Canal 4: PETJH y LIFH. Las condiciones rutinarias de trabajo para elementos mayores son 15 kV y 20 nA, variables hasta 20 kV y 50 nA para elementos de alto peso atómico. El diámetro normal de haz de electrones es de 5  $\mu\text{m}$ . Las concentraciones obtenidas se corrigieron con el procedimiento ZAF.

Los patrones más usuales empleados en el análisis de silicatos son: albita, almandino, escapolita, forsterita, fluorapatito, feldespato potásico, ganita, hematites, ilmenita, kaersutita, sillimanita, etc. La cuantificación se realiza mediante un WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer). El límite de detección es del orden de 100-500 ppm, según el elemento considerado. Para fines cuantitativos se han aceptado aquellos análisis en los que la suma total de los óxidos se encuentra entre 95 y 101,5%.

#### **2.3.9. Espectroscopía mössbauer (EM)**

Esta técnica se ha empleado para determinar el estado de oxidación del hierro presente en las muestras de ladrillo, ya que los compuestos de hierro, y en especial los óxidos, cuando son sometidos a tratamientos térmicos mediante ciclos de calentamiento o enfriamiento, bajo condiciones oxidantes o reductoras, experimentan transformaciones que conllevan la formación de especies oxidadas o reducidas diferentes, relacionadas con la temperatura, atmósfera y duración del tratamiento. La EM de  $^{57}\text{Fe}$  proporciona información físico-química sobre especies de hierro presentes en sistemas complejos y materiales de muy diferente procedencia, que muchas veces es difícil de obtener por otros métodos analíticos.

La utilización de la EM en ladrillos es posible porque las arcillas empleadas en su fabricación suelen contener un 5-10% de Fe, como iones paramagnéticos que sustituyen al Si o Al de los minerales arcillosos y también en forma de óxidos y

oxihidróxidos dispersos en la arcilla en pequeñas partículas. En este trabajo, el principal uso de esta técnica ha sido para determinar si la atmósfera de cocción de los ladrillos fue oxidante o reductora, para estimar la temperatura de cocción y como apoyo en la localización de las canteras de procedencia de los ladrillos históricos.

Los análisis de EM se han llevado a cabo en el Instituto de Química Física "Rocasolano" (CSIC), con la colaboración del grupo de Espectroscopía Mössbauer. Los espectros de las muestras se registraron a temperatura ambiente, en la modalidad de transmisión con un espectrómetro convencional de aceleración constante equipado con una fuente de  $^{57}\text{Co}$  en matriz de Rh, con una actividad inicial de 50 mCi, suministrada por AMERSHAN. Todos los absorbentes se prepararon en portamuestras de PMM de émbolo con un espesor de muestra de  $100\pm 10 \text{ mg cm}^{-2}$ . Los espectros experimentales se ajustaron mediante un programa de cálculo a una suma de curvas lorentzianas aplicando las siguientes restricciones: i) igual anchura de línea ( $\Gamma$ ) e igual área para los dos picos de cada doblete; ii) igual anchura ( $\Gamma$ ) para los seis picos y áreas en la relación 3:2:1:1:2:3 para los picos 1 a 6, respectivamente, en los sextetes. Los desplazamientos isoméricos ( $\delta$ ) se calcularon tomando como referencia del sextete de  $\alpha\text{-Fe}$  a temperatura ambiente. La concentración relativa de las diferentes especies de Fe se calculó de la relación de áreas espectrales asumiendo que el factor  $f$  (probabilidad del efecto Mössbauer) es igual en todas las especies implicadas.

Se ha utilizado un contador REUTER-STOKES modelo RS-P3 1605 261, con ventana de berilio y gas de llenado de 97%Xe-3%CO<sub>2</sub> a la presión de 1 atm; la tensión aplicada al mismo fue +2100 V mediante una fuente de alta tensión BERTAN-As. El contador requiere de un preamplificador, utilizándose para ello un PA CANBERRA modelo 2006E, sensible a la carga. El analizador multicanal utilizado (MCA) fue un CANBERRA, series 40.

### **3. RESULTADOS**

#### **3.1. MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DE LADRILLOS**

Antes de llegar al laboratorio, el ladrillo muestreado debe incluir una ficha con la historia del edificio en restauración (Apéndice I), estilo arquitectónico, edad aproximada, técnicas de extracción y posición de muestreo exacta, para conocer su ambiente de conservación, por ejemplo las condiciones de enterramiento, insolación, irrigación, etc. Posteriormente, en el laboratorio se realiza la caracterización instrumental y tecnológica. Conocida la composición, textura y comportamiento ante la cocción, así como las propiedades petrofísicas o tecnológicas se estudian las alteraciones, en función del ambiente de conservación. Se han tomado quince muestras de ladrillos de edificios históricos de Toledo, y se han clasificado en función de su exposición ambiental específica, *in-situ*: (I) condiciones de enterramiento y (II) condiciones aéreas. Este segundo grupo se sub-clasificó de acuerdo con su localización específica en los edificios, como sigue: (A) muros exteriores y (B) muros interiores. Finalmente, dentro de los muros exteriores, las muestras se agruparon en función de su ubicación: (A<sub>1</sub>) fachadas y (A<sub>2</sub>) patios, y dentro de los muros interiores en (B<sub>1</sub>) sótanos y (B<sub>2</sub>) pisos superiores. La Tabla 3.1-1 recoge la descripción visual de las muestras, los edificios de donde se extrajeron, la edad estimada de los ladrillos según el estilo arquitectónico y la época de construcción de cada edificio. La Tabla 3.1-2 indica la localización y ubicación dentro del edificio, y la estructura arquitectónica donde se encontraban las muestras expuestas a condiciones ambientales aéreas, y la Tabla 3.1-3 incluye únicamente la estructura arquitectónica de aquellas muestras expuestas a condiciones de enterramiento procedentes de excavaciones arqueológicas. En la Figura 3.1-60 se han representado los índices de color en el diagrama de cromaticidad CIE 1931, de las muestras de ladrillos históricos,

Tabla 3.1-1. Aspecto visual de los ladrillos y edificios históricos de procedencia, edad del ladrillo y periodo constructivo

Muestra	Apariencia		Procedencia (edificio histórico)	Edad del ladrillo	Periodo constructivo
	Color	Textura			
DIP	Marrón rojizo pálido	Muchos granos detríticos finos	Palacio Diputación Provincial	XIX	Contemporáneo
SEM	Rojizo anaranjado - Rosa pálido	Fragmentos roca muy gruesos y chamotas. Muchos granos detríticos de todos los tamaños	Seminario Mayor San Ildefonso	XIX	
CDO	Rosa pálido-blanco cremoso	Pocos granos detríticos finos	Colegio Doncellas Nobles	XVIII	Neoclásico
FAT	Naranja-marrón	Algunos granos tamaño grueso y pocos de medio y fino	Fábrica de Armas - Palacio Sabatini	XVIII	
CG3	Marrón	Pocos granos detríticos finos	Casa del Greco	XIV-XV	Islámico-Mudéjar
CG2	Rojizo pálido	Algunos granos tamaño medio y fino. Criptoflorescencias		XIII-XIV	Románico-Mudéjar
CG1	Marrón anaranjado	Pocos granos detríticos finos		X-XII	Islámico
COR	Beige-crema	Matriz de grano fino, chamotas y flujos vítreos de fusión	Corralillo San Miguel	XIII-XIV	Islámico-Mudéjar
SCL	Blanco amarillento	Matriz de textura muy fina con muy pocos granos detríticos.	Convento de San Clemente	XIII-XIV	Románico-Mudéjar
AL3	Salmón	Matriz textura fina con algunos granos detríticos gruesos	Alcázar de Toledo	XII-XIII	Románico-Mudéjar
AL2	Rojizo pálido	Algunos granos detríticos finos. Criptoflorescencias		XII-XIII	
AL1	Salmón pálido	Algunos granos detríticos finos. Puntos negros en superficie		X	Islámico
RFA	Marrón	Muchos granos detríticos tamaño medio y fino. Corazón negro	Fábrica de Armas	III-IV	Romano
CAB	Naranja	Muchos granos detríticos finos, medios y gruesos	Fuente Cabrahigos	I-II	
CAH	Rojo oscuro	Muchos granos finos, medios y gruesos. Corazón negro	(Termas romanas)		

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

Muestra	Localización en edificio	Posición en edificio	Estructura arquitectónica	
DIP	Muros exteriores	Patios	Muro de ladrillo bajo ventana	
SEM			Zócalo de muro con orientación SE	
CDO	Muros interiores	Pisos superiores	Machón de la jamba del hueco de puerta y alacena en muro paralelo al muro de la fachada del edificio	
FAT			Pequeños tabiques que ocultaban los encuentros de los pares de la cubierta con los estribos o durmientes de madera sobre los que se apoyan	
CG3		Sótanos	Esquina que forma la jamba meridional del arco de un muro de ladrillo	
CG2			Muro de ladrillo	
CG1			Zócalo de muro de ladrillo trabado con barro y parcialmente enlucido con mortero de cal	
COR	Muros exteriores	Fachadas	Muro de ladrillo de carga y medianero, trabado con barro y enlucido con mortero de cal. Orientación NO	

**Tabla 3.1-2.** Localización y posición de las muestras de ladrillos de edificios históricos expuestos a condiciones aéreas.

Muestra	Estructura arquitectónica	
SCL	Muro enterrado bajo el sótano bajo la sala de la sacristía del convento. Esquina entre dos muros	
AL3	Coronación de un muro de ladrillo trabado con mortero de cal. Machón de base de arranque de una serie de arcos	
AL2	Coronación de un muro de ladrillo trabado con mortero de cal. Machón de base de arranque de una serie de arcos	
AL1	Coronación de un muro enterrado de ladrillo, trabado con argamasa de cal	
RFA	Base de una fuente de ladrillo (restos de villa Romana)	
CAB	Pilar de suspensura de forjados y solerías de las salas de agua caliente (Restos de la estructura)	
CAH	Tabiques para la circulación de agua caliente (Restos de la estructura)	

**Tabla 3.1-3.** Localización de las muestras de ladrillos de edificios históricos expuestos a condiciones de enterramiento.

### 3.1.1. Palacio de la Diputación provincial: Muestra DIP

#### Toma de muestras

La muestra corresponde al Palacio de la Diputación Provincial de Toledo, situado en la Plaza de la Merced. Se ha considerado que, al igual que en otros grandes edificios de nueva planta, existe una gran probabilidad de que todos los ladrillos que componen las distintas estructuras del edificio original estén fabricados en los mismos años de su construcción, por lo que se ha tomado una sola muestra en representación del conjunto del edificio, cuyo periodo constructivo corresponde al Contemporáneo, del siglo XIX. La muestra se ha recogido en uno de los muros interiores del patio oriental, situado bajo una de sus ventanas. La Fig. 3.1-1 recoge la fotografía del edificio, la zona de muestreo y la muestra de ladrillo.

#### Descripción visual y control dimensional

La muestra tiene grandes dimensiones, y en superficie se observan diferentes tonalidades rosas, rojizas y marrones, y algunas zonas están cubiertas por restos blanquecinos de mortero. La Tabla 3.1-4 indica las medidas de soga, grueso y tizón, así como los índices de color. En el corte transversal (Fig. 3.1-1) se aprecian algunos flujos de vitrificación, pequeñas chamotas, y una textura fina con algunos granos minerales de tamaño medio y muchos de tamaño fino. También se observan algunos macroporos y mesoporos rellenos de una composición similar a la matriz.

A simple vista la muestra presenta un buen estado de conservación, ya que no se observan ni grietas ni fisuras, la estructura parece densa y compacta.

**Tabla 3.1-4.** Dimensiones y color del ladrillo histórico DIP

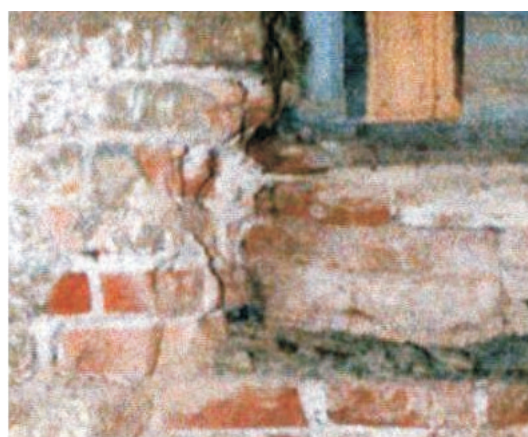
Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
DIP	275 ± 1	138 ± 1	45 ± 2	Y= 28,3 x= 0,3837 y= 0,3684	Rosa - marrón claro	Presenta flujos de vitrificación



## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra DIP



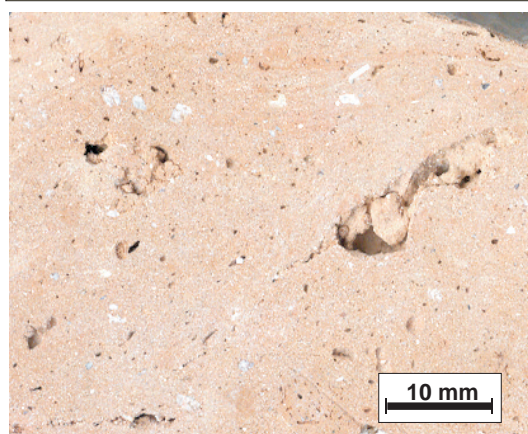
Diputación Provincial



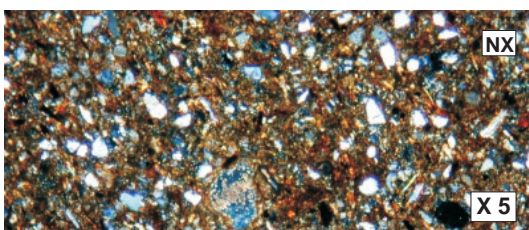
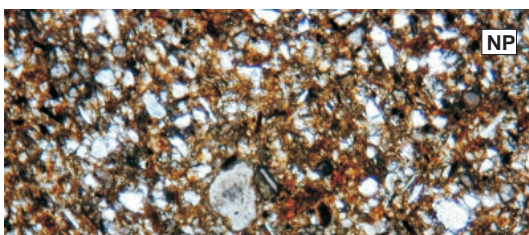
Toma de muestra



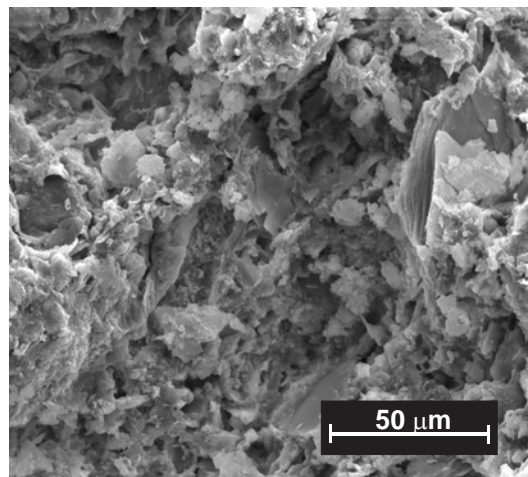
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

**Figura 3.1-1.** Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de DIP (S.XIX)

### **Microscopia óptica de polarización con luz transmitida (MO)**

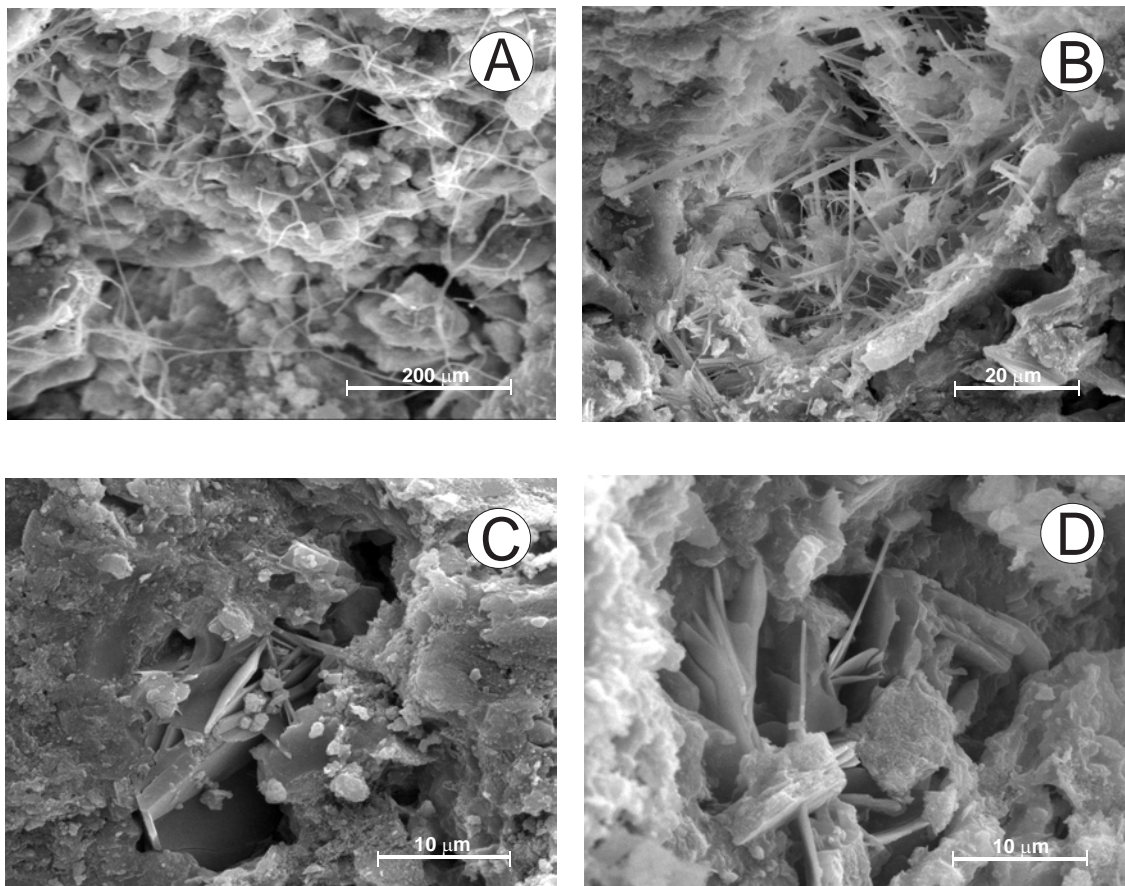
La muestra contiene porfidoblastos heterogranulares subidiomorfos y alotriomorfos, en general muy abundantes, de tamaño medio y fino, de cuarzo y feldespato, y cristales aciculares de moscovita. También presenta calcita de neo-formación y óxidos de hierro (Fig. 3.1-1). Todos estos cristales están englobados en una matriz de filosilicatos y carbonatos, de colores marrones oscuros, con algunas zonas grisáceas con restos de mortero. Los colores oscuros de la lámina indican una temperatura de cocción media-alta.

### **Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La muestra DIP presenta una textura homogénea con un contacto difuso entre los granos minerales (cuarzos, micas y feldespatos) y la matriz. En esta última, no se aprecia mucha porosidad de degasificación característica de una alta temperatura de cocción, sin embargo se observan algunos poros con productos de descomposición calcáreos de aspecto granular, así como cristales aciculares de mullita con orientaciones algo caóticas. En general la muestra tiene un aspecto desgastado (Fig. 3.1-1).

Apenas se observan huellas de alteración, únicamente hay zonas con un abundante entramado de hifas de hongos y alguna reprecipitación localizada de cristales granulares de calcita secundaria como se puede apreciar en la Fig. 3.1-2A. Por tanto los únicos signos de alteración importantes son de tipo biológico, ya que no presenta fracturas, fisuras o corrosiones. En esta figura se han incluido cristalizaciones de mullita y otras fases minerales características de alta temperatura de cocción (Fig. 3.1-2B, 2C y 2D).

### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra DIP



**Figura 3.1-2.** (A) Entramado de hifas sobre re-precipitación de cristales de calcita; ( B) Cristales aciculares de wollastonita. (C) y (D) Mineralizaciones dentro del sistema poroso debidas a una alta temperatura de cocción.



### Difracción de rayos X (DRX)

En el ladrillo DIP se ha identificado, cuarzo, minerales feldespáticos del grupo de las plagioclasas, anortíticas y albíticas respectivamente, gehlenita, y calcita aunque su proporción es baja (Fig. 3.1-3). También hay hematites e illita. La Tabla 3.1-5 indica los ángulos de difracción en los que se han detectado los minerales que contiene la muestra.

**Tabla 3.1-5.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico DIP

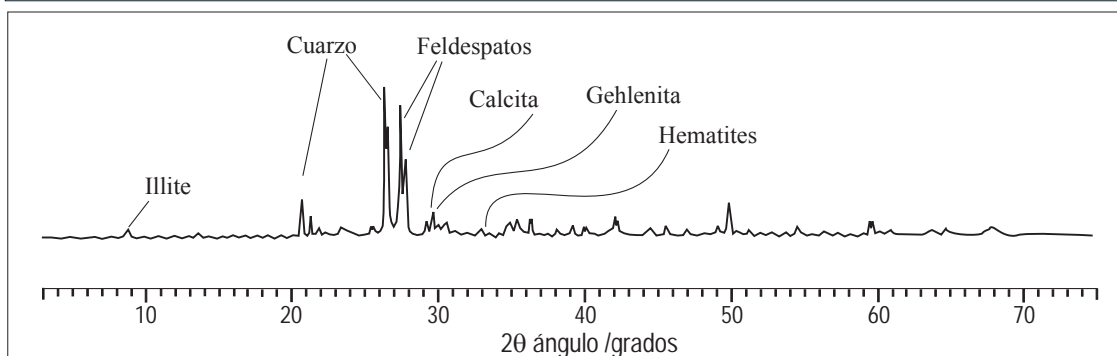
Ángulo de difracción (2θ)	Mineral
9	illita
20,8	cuarzo
26,6	cuarzo
27,4	anortita (Fto. Ca)
28	albita (Fto. Na)
29,3	calcita
29,8	gehlenita
33,1	hematites

### Análisis térmico diferencial (ATD)

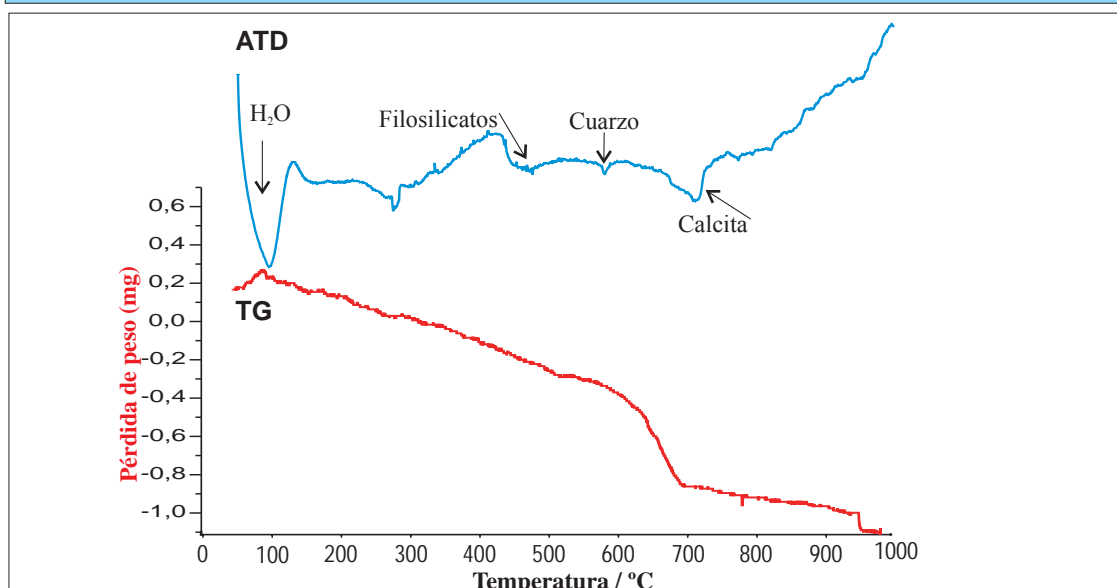
El ATD de la muestra DIP (Fig. 3.1-3) refleja, en primer lugar una primera deshidratación producida por calentamiento mediante una reacción endotérmica antes de 100°C liberándose así el agua de absorción. La presencia de cuarzo en la muestra se observa en el ATD a través de un pico endotérmico a 574°C, que corresponde a la transformación de  $Q_\alpha$  en  $Q_\beta$ .

En la muestra se deduce la existencia de calcita, por una reacción endotérmica con un mínimo a 710°C. La presencia de filosilicatos se evidencia a través del ATD mediante una reacción endotérmica a unos 458°C, debido a la deshidroxilación de los mismos. La Tabla 3.1-6 indica las temperaturas a las que se han producido los mínimos de estas reacciones, los procesos que han tenido lugar durante las mismas y las especies minerales implicadas.

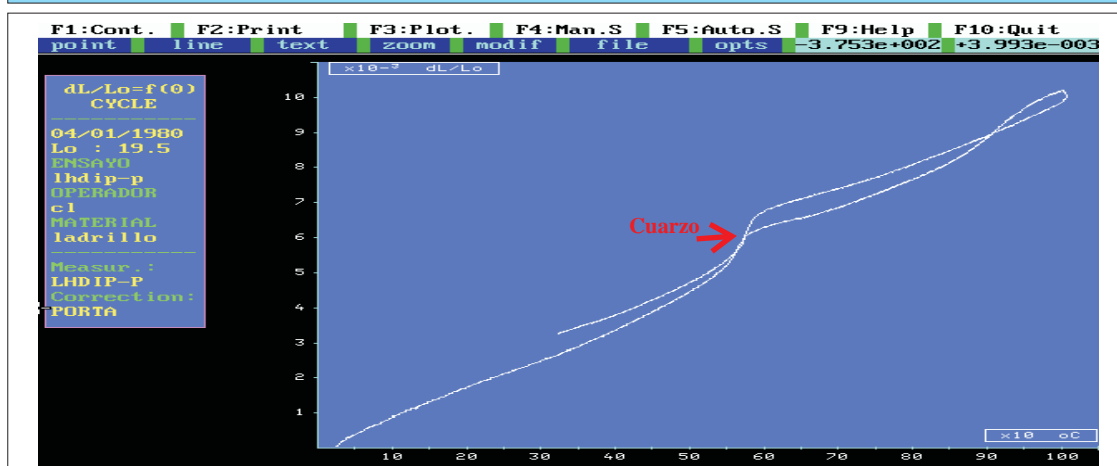
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL Y TECNOLÓGICA de Muestra DIP



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL



### ANÁLISIS DILATOMÉTRICO

Figura 3.1-3. Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo DIP

**Tabla 3.1-6.** Tipos de reacciones producidas en la muestra DIP durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción	Proceso	Especie implicada
76,8	Endotérmica	Deshidratación (agua de absorción)	H <sub>2</sub> O
458,6	Endotérmica	Deshidroxilación	grupos OH
574,4	Endotérmica	Transición $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$	cuarzo
709,8	Endotérmica	Descomposición calcita	calcita (CO <sub>2</sub> )

**Análisis termogravimétrico (ATG)**

La curva termogravimétrica del ladrillo DIP muestra cuatro inflexiones importantes que se corresponden con cuatro pérdidas de peso cuando la muestra es sometida a calentamiento hasta 1000°C (Tabla 3.1-7 y Fig. 3.1-3). Las dos primeras pérdidas corresponden a procesos de deshidroxilación, y las dos últimas a descomposición de carbonatos. La pérdida total de peso es del 2,2%.

**Tabla 3.1-7.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra DIP durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-540	filosilicatos	Deshidroxilación	0,9
540-665	filosilicatos	Deshidroxilación	0,4
665-715	calcita	Descarbonatación	0,5
715-1000	calcita	Descarbonatación	0,4
110-1000	TOTAL		2,2

**Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La Tabla 3.1-8 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo DIP. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-8.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico DIP

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra DIP
SiO <sub>2</sub>	58,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,50
CaO	9,37
MgO	2,74



Óxidos	Concentración (%)
	Muestra DIP
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,22
K <sub>2</sub> O	3,96
Na <sub>2</sub> O	1,12
TiO <sub>2</sub>	0,72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,009
MnO <sub>2</sub>	0,094
ZrO <sub>2</sub>	0,033
SO <sub>3</sub>	0,13
ZnO	0,012
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005
Rb <sub>2</sub> O	0,024
SrO	0,052
PbO	0,006
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-
BaO	0,049
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,046
ThO <sub>2</sub>	0,004
Cl	0,094
Cu	-
Co	-
Tl	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	1,92

### Dilatometría

En la curva termodilatométrica se observa una dilatación progresiva de la muestra conforme aumenta la temperatura. A partir de 350°C se produce una mayor dilatación de la muestra, que se refleja en un aumento de la pendiente de la curva debido a la pérdida de agua de cristalización.

La presencia de cuarzo en la muestra se evidencia por una gran dilatación a 575°C, que corresponde a la transformación de Q<sub>α</sub> en Q<sub>β</sub>, y que en la curva dilatométrica se

refleja con una mayor pendiente en este tramo. La descomposición de los carbonatos presentes no queda reflejada en el dilatograma, ya que no se observa ninguna gran contracción en la curva entre 700° y 800°C, pero si se aprecia un aumento en su pendiente a partir de 900°C, que puede relacionarse con el incremento de fases de alta temperatura, de tipo gehlenita, formadas por descomposición de pequeñas cantidades de calcita secundaria.

La Tabla 3.1-9 recoge los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica, y la Fig. 3.1-3 la curva dilatométrica.

**Tabla 3.1-9.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra DIP

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
100 - 300	Dilatación	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)	H <sub>2</sub> O
300 - 550	> Dilatación	Deshidroxilación	grupos OH
550 - 600	>> Dilatación	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
600 - 850	< Dilatación	-	-
850 - 1000	> Dilatación	Cristalización	gehlenita

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

Los ensayos tecnológicos reflejan aparentemente que la muestra presenta un buen estado de conservación, ya que tiene una resistencia a la compresión muy alta. Los valores de absorción y succión son bastante altos, esto se explica por su alta porosidad y por su gran diámetro medio de poro. La Tabla 3.1-10 recoge los resultados obtenidos en estos ensayos.

**Tabla 3.1-10.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra DIP

DIP	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	320,1	99,58	20,4	0,14	1,7	37,6	0,45

### Determinación de la temperatura de cocción

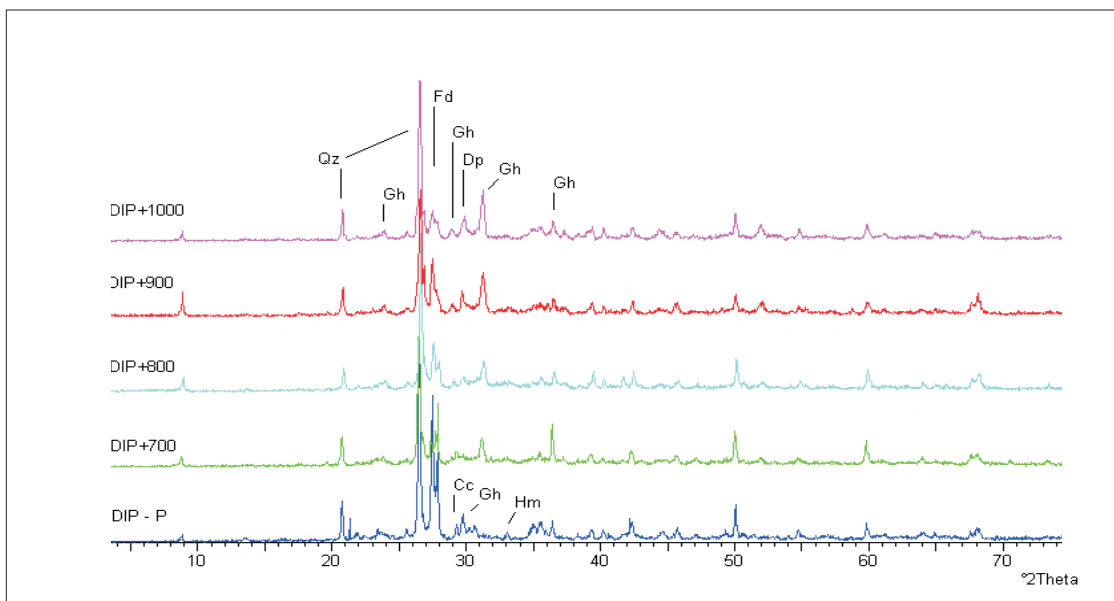
A partir de la DRX, y de los ATD de la muestra de ladrillo original y de sus recocidos se estima la temperatura de cocción original en función de las fases minerales presentes (Fig. 3.1-4 y Tabla 3.1-11). En la parte sin recocido de esta muestra hay illita, lo que indica una temperatura de cocción por debajo de 915°C, ya que es la temperatura aproximada de descomposición de la misma. El que no haya diopsido, indica que no se sobrepasaron 900°C, puesto que este mineral se forma alrededor de esta temperatura, a partir de la reacción entre la dolomita y la sílice presentes en la muestra. Por otro lado, la presencia de gehlenita indica que se sobrepasaron los 850°C. La calcita detectada tiene un origen secundario, y en este caso se descompone a unos 715°C. Las curvas de análisis térmicos, reflejan un cambio en las mismas a partir de los 800°C, presentando picos endotérmicos y exotérmicos similares hasta la curva de 800°C, a partir de esta temperatura las curvas son algo diferentes. Por esto, se asigna una temperatura de cocción entre 850°C y 900°C.

**Tabla 3.1-11.** Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico DIP

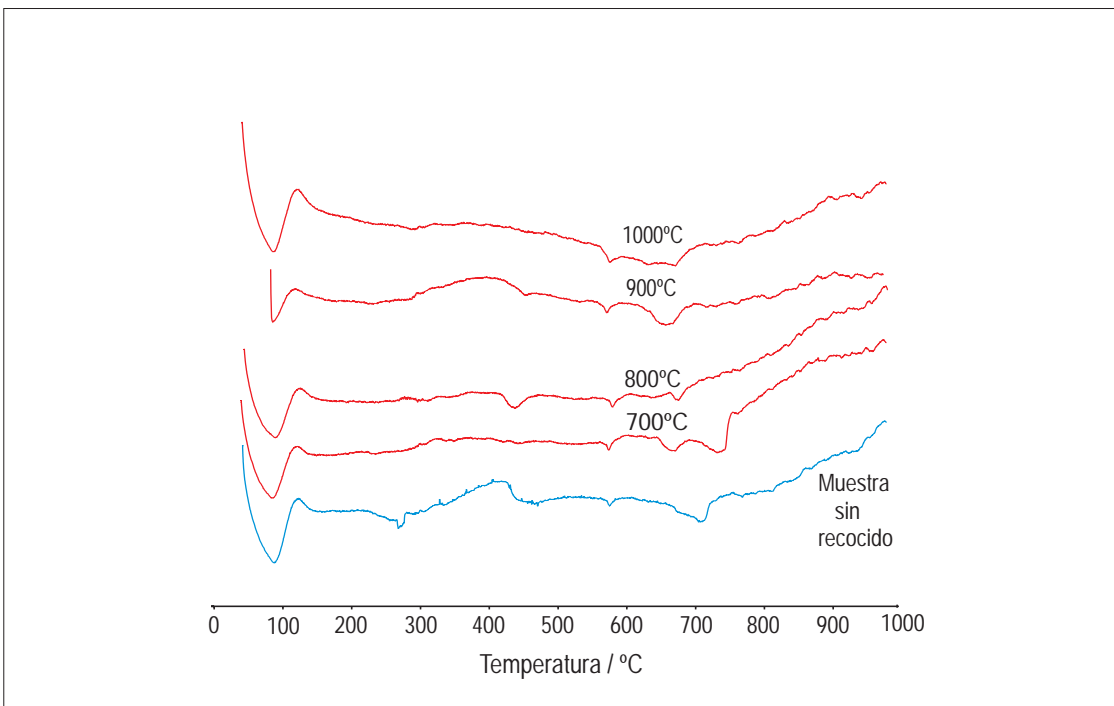
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra DIP sin recocer	Qtz / Fs / Gh / Cal / Ill / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 573°C= Qtz END 711°C= Cal
700°	Qtz / Fs / Gh / Cal / Ill / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 573°C= Qtz END 740°C= Cal
800°	Qtz / Fs / Gh / Di / (CaOH) <sub>2</sub> / Ill / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 573°C= Qtz END 431°C= (CaOH) <sub>2</sub>
900°	Qtz / Fs / Gh / Di / Ill / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 573°C= Qtz END 457°C= (CaOH) <sub>2</sub>
1000°	Qtz / Fs / Gh / Di / Ill / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 574°C= Qtz

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **Ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (Referencias según Kretz, 1989). **END**: Reacción Endotérmica

## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra DIP



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de DIP



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de DIP

**Figura 3.1-4.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo DIP.

### 3.1.2. Seminario Mayor: Muestra SEM

#### Toma de muestras

La muestra SEM se recogió en el edificio del Seminario Mayor de San Ildefonso, situado en la Plaza de San Andrés de Toledo.

La muestra pertenece a una fábrica homogénea bien fechada por documentación histórica; el hecho de tratarse de un edificio civil importante en el que, aparentemente, la tipología y disposición de los materiales son uniformes, hace poco probable la reutilización de las piezas. Los fragmentos pertenecen al tipo de ladrillo denominado “italiano” por los albañiles locales.

Los fragmentos recogidos formaban parte del zócalo perimetral interior de cimentación del 2º patio del Seminario, encontrándose todos en el haz del muro. La muestra procede del lienzo que cierra el lado nororiental del patio meridional del seminario (Fig. 3.1-5). Originalmente formaba parte del zócalo de cimentación de ladrillo que recorre la totalidad de éste y de los demás lienzos del patio.

La edificación está construida con una fábrica de arquitectura historicista de aparejo toledano que descansa sobre un zócalo de sillares de granito. La edificación fue iniciada entre 1824 y 1836, las obras se paralizaron hasta 1887, concluyeron definitivamente hacia 1916. Al igual que la muestra DIP (Diputación Provincial) esta muestra corresponde al período constructivo Contemporáneo (Siglo XIX).

El zócalo de cimentación del que proceden las piezas de la muestra, responde a un sistema constructivo que elimina los desniveles existentes en el terreno mediante la construcción de potentes cimientos, utilizando los espacios subterráneos así generados, como sótanos o aljibes.



## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra SEM



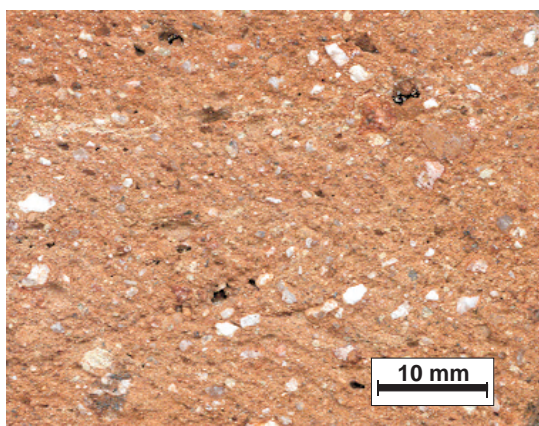
Seminario Mayor



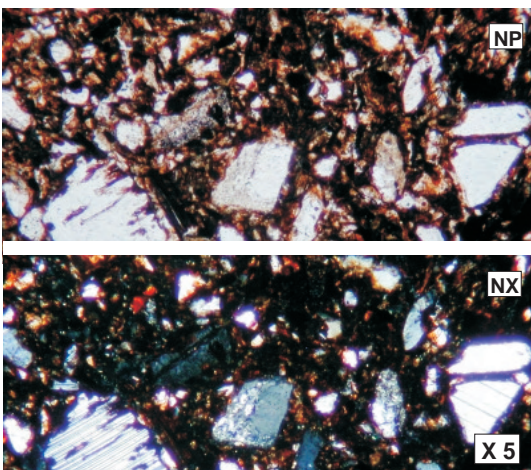
Toma de muestra



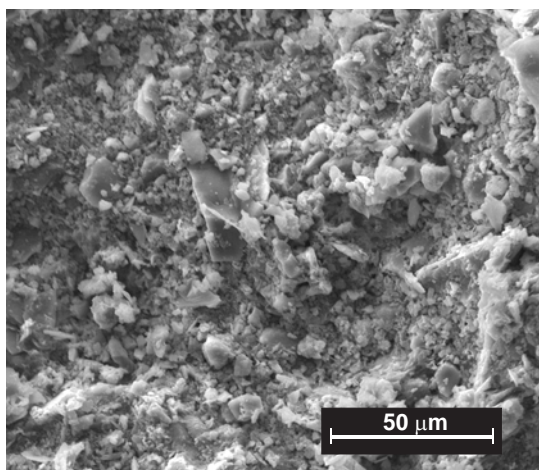
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

**Figura 3.1-5.** Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de SEM (S.XIX)



### Descripción visual y control dimensional

La muestra en superficie presenta una tonalidad más clara que en su interior, ya que los restos de mortero aclaran el color presentando un color rojizo claro. La Tabla 3.1-12 indica las medidas del ladrillo, así como los índices de color.

En el corte transversal de la muestra (Fig. 3.1-5) se observan abundantes granos detríticos de todos los tamaños, incluso aparecen fragmentos de roca y chamotas de granos muy gruesos. Al realizar este corte, la superficie ha quedado muy rugosa al contrario de lo observado en las otras de muestras de ladrillos en los que al cortarlos transversalmente se ha obtenido una superficie muy lisa. Aparentemente, a simple vista, la muestra presenta un buen estado de conservación; no se observan grietas ni fisuras y la estructura parece densa y compacta.

**Tabla 3.1-12.** Dimensiones y color del ladrillo histórico SEM

Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
SEM	290 ± 1	145 ± 1	42 ± 2	Y= 17,7 x= 0,4149 y= 0,3666	Rojo	Fragmentos de roca en la matriz

### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida

La muestra presenta abundantes porfidoblastos heterogranulares de cuarzo con bordes angulosos, y cristales tabulares de feldespato potásico muy alterado y plagioclasas con maclas polisintéticas de grano grueso y muy grueso (Fig. 3.1-5). Estos minerales se encuentran englobados en una matriz de grano fino de colores marrones muy oscuros, que indican vitrificación de la matriz, producida por una elevada temperatura de cocción.

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La textura que se observa al microscopio tiene un aspecto rugoso y heterogéneo, en la que aparecen algunas micas y muchas re-cristalizaciones de calcita granular y de

hábito tubular rellenando pequeñas fisuras. No se observa fusión de la matriz, aunque el contacto entre ésta y los granos minerales es algo difuso (Fig. 3.1-5).

La muestra presenta fundamentalmente huellas de alteración de tipo físico-químico, tales como re-cristalizaciones de cristales tubulares de calcita, que aparecen rellenando pequeñas fisuras (Figs. 3.1-6A, 6B y 6C). En algunos casos, la calcita precipita sobre depósitos orgánicos (Fig. 3.1-6D). Por otro lado, también se observan signos de disolución y reprecipitación de cristales de yeso y calcita en el interior del ladrillo (Fig. 3.1-6E y 6F).

### **Difracción de rayos X (DRX)**

La muestra SEM contiene cuarzo y minerales feldespáticos del grupo de las plagioclasas anortíticas, calcita e illita (Fig. 3.1-7). También presenta silicatos y aluminosilicatos cálcicos desarrollados durante la cocción (diopsido y gehlenita). La Tabla 3.1-13 recoge los minerales identificados, así como sus ángulos de difracción.

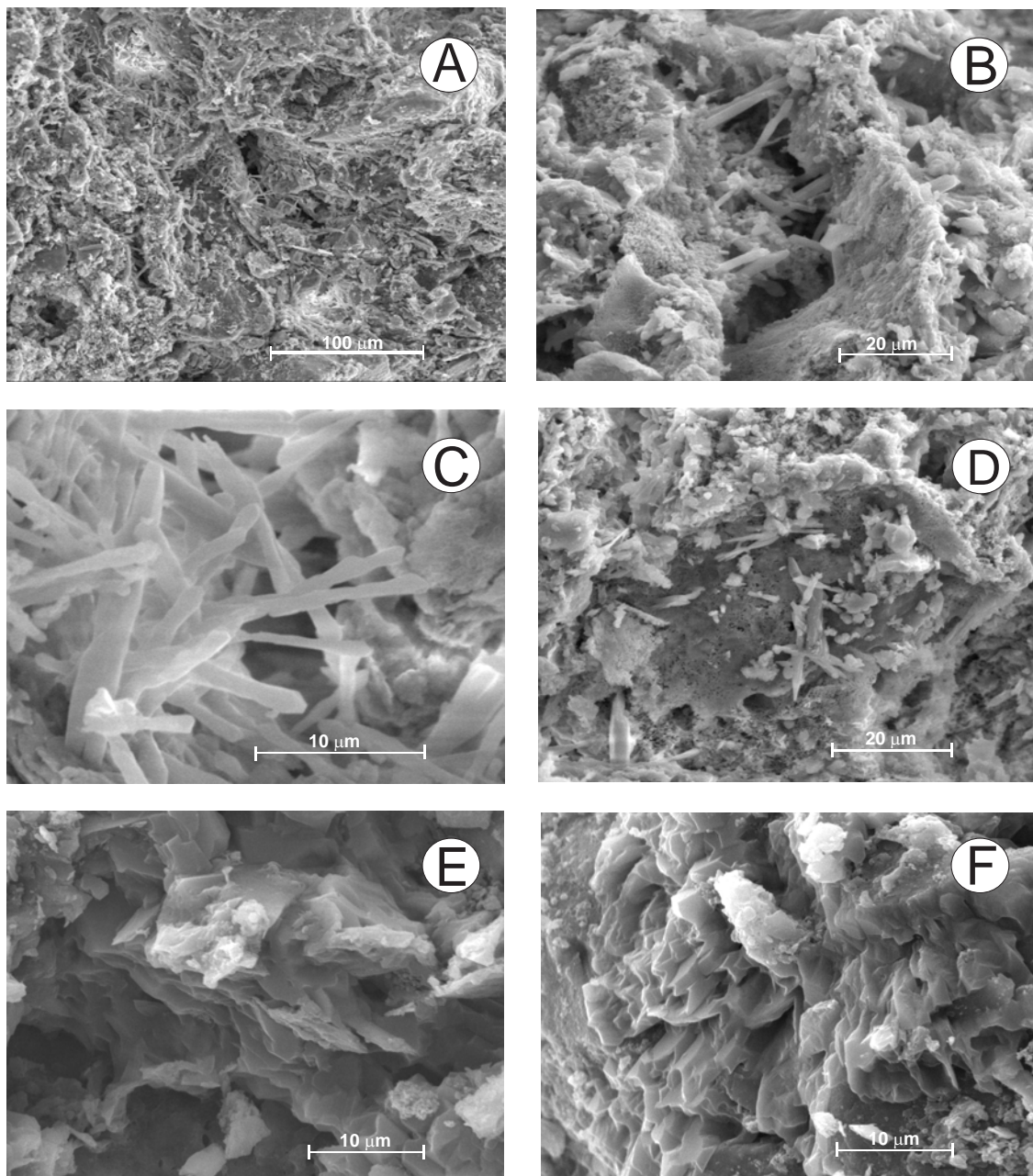
**Tabla 3.1-13.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico SEM

Ángulo de difracción (2 $\theta$ )	Mineral
9	illita
21	cuarzo
26,6	cuarzo
27,4	anortita (Fto. Ca)
28,1	albita (Fto. Na)
29,1	calcita
30	diopsido
31,1	gehlenita

### **Análisis térmico diferencial (ATD)**

Los análisis térmicos realizados en la muestra SEM (Fig. 3.1-7) reflejan una primera deshidratación producida por el calentamiento de la muestra con pérdida de agua de absorción, mediante una reacción endotérmica antes de 100°C. La presencia de cuarzo y calcita se infiere a través de las reacciones endotérmicas que tienen lugar a 575°C y alrededor de 770°C, respectivamente.

### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra SEM



**Figura 3.1-6.** (A) Cristales de calcita acicular relleno de fisuras; (B) Detalle del centro de la imagen anterior; cristales de calcita cubierta de depósitos orgánicos; (C) Detalle de otro área similar a la anterior, mostrando enrejado de cristales de calcita; (D) Cristales de calcita sobre depósito orgánico en interior del ladrillo; (E) Cristales de calcita; (F) Disolución y precipitación de cristales de yeso y calcita en interior.

La Tabla 3.1-14 indica las temperaturas a las que se han producido los mínimos de estas reacciones endotérmicas, el proceso que ha tenido lugar y las especies minerales implicadas.

**Tabla 3.1-14.** Tipos de reacciones producidas en la muestra SEM durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción		Mineral / Sustancia
80°	Endotérmica	Deshidratación (agua de absorción)	H <sub>2</sub> O
575°	Endotérmica	Transición Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
767,7°	Endotérmica	Descomposición $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	calcita

### **Análisis termogravimétrico (ATG)**

En la curva termogravimétrica del ladrillo SEM se observan cuatro inflexiones principales correspondientes a cuatro pérdidas de peso al someter a la muestra a calentamiento hasta 1000°C (Tabla 3.1-15 y Fig. 3.1-7). Las dos primeras pérdidas corresponden a procesos de deshidroxilación, y las dos últimas a la descomposición de los carbonatos. La pérdida total de peso es del 5,6%.

**Tabla 3.1-15.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra SEM durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-578	filosilicatos	Deshidroxilación	2,1
578-678	filosilicatos	Deshidroxilación	0,9
678-771	calcita	Descarbonatación	2,4
771-1000	calcita	Descarbonatación	0,2
110-1000	TOTAL		5,6

### **Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La Tabla 3.1-16 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo SEM. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

Tabla 3.1-16. Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico SEM

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra SEM
SiO <sub>2</sub>	56,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,1
CaO	14,1
MgO	2,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,58
K <sub>2</sub> O	3,03
Na <sub>2</sub> O	0,74
TiO <sub>2</sub>	0,52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,009
MnO <sub>2</sub>	0,08
ZrO <sub>2</sub>	0,032
SO <sub>3</sub>	0,15
ZnO	0,012
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Rb <sub>2</sub> O	0,018
SrO	0,035
PbO	0,01
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,008
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002
BaO	0,042
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,028
ThO <sub>2</sub>	0,004
Cl	0,024
Cu	-
Co	-
Tl	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	6,92

### Dilatometría

La Tabla 3.1-17 recoge todos los intervalos de temperatura en los que se han producido variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica (Fig. 3.1-7), debido a las dilataciones y contracciones de la muestra. Durante el calentamiento, la muestra

experimenta una dilatación progresiva hasta alcanzar 1000°C. Sin embargo, en la curva dilatométrica se observa que a partir de 350°C se produce una mayor dilatación, que se refleja por un aumento de la pendiente de la curva a partir de esta temperatura, debido a la pérdida de agua de cristalización. A 575°C aproximadamente, se produce un acusado incremento de la pendiente atribuido a la dilatación de la muestra por la transformación polimórfica de  $Q_\alpha$  en  $Q_\beta$ .

**Tabla 3.1-17.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra SEM

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
60 - 350	< Dilatación	Deshidratación ( $H_2O$ absorción)	$H_2O$
350 - 550	> Dilatación	Deshidroxilación	grupos OH
550 - 573	> Dilatación	Transición $Q_\alpha \rightarrow Q_\beta$	cuarzo
700 - 800	Ligera contracción	Descomposición	calcita

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

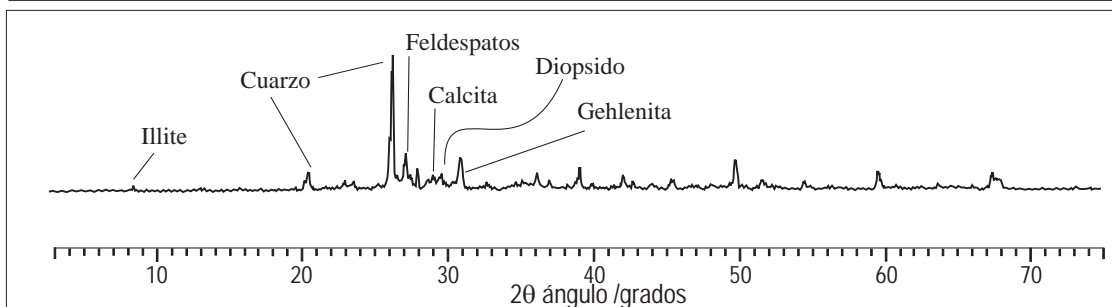
Los resultados de los ensayos muestran unos valores de resistencia a compresión media en relación con la muestra anterior. Los valores de absorción y succión son bajos, y el porcentaje de porosidad es relativamente alto. En la Tabla 3.1-18 se recogen los resultados obtenidos.

**Tabla 3.1-18.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra SEM

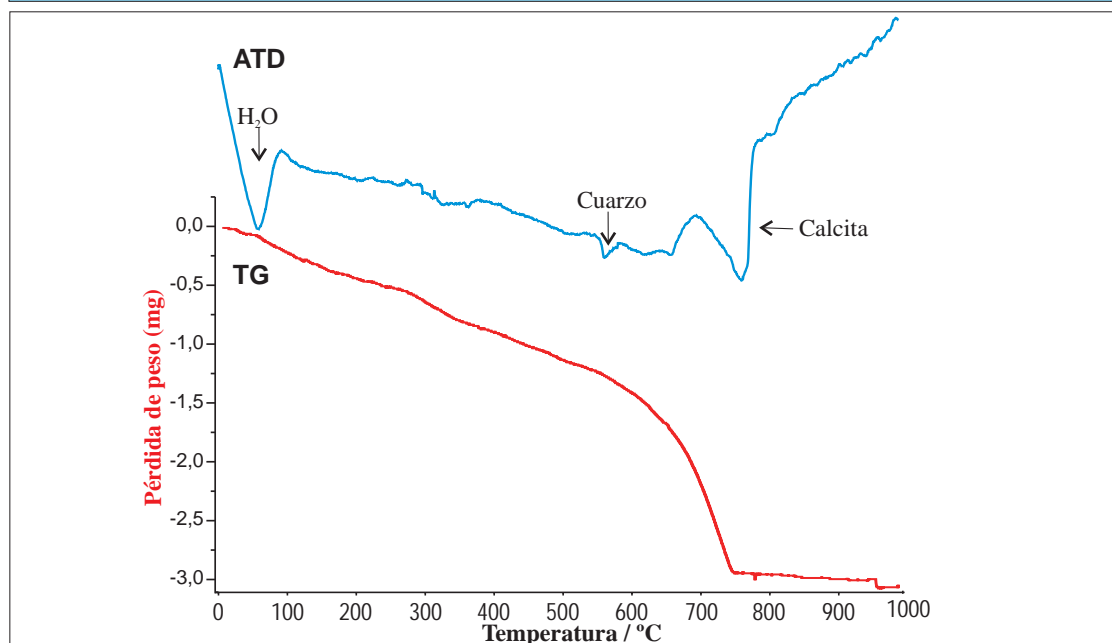
SEM	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	268,8	24,9	17,8	0,12	1,7	34,7	0,13



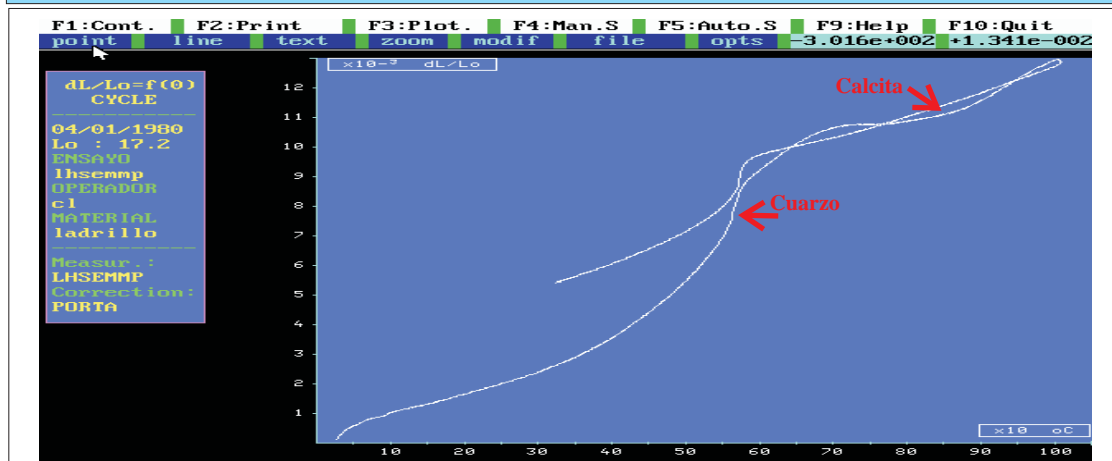
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL Y TECNOLÓGICA de Muestra SEM



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL



### ANÁLISIS DILATOMÉTRICO

**Figura 3.1-7.** Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo SEM

### Determinación de la temperatura de cocción

En la muestra sin recocer aparece illita, gehlenita y diopsido, lo que indica una temperatura de cocción superior a 900°C, pero inferior a 915°C, ya que la gehlenita cristaliza a partir de los 800°C, el diopsido a partir de 900°C, y la illita se destruye a partir de 915°C aproximadamente (Tabla 3.1-19). La calcita podría ser de origen secundario, ya que la descomposición de la misma se produce a unos 768°C (efecto endotérmico en la curva de ATD).

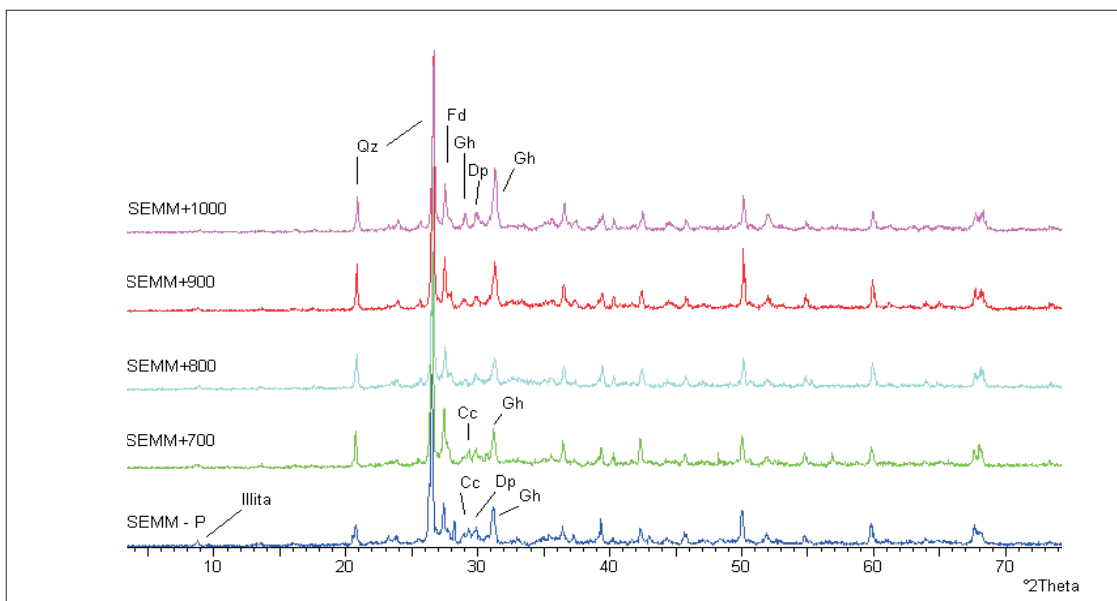
Aunque en las curvas de análisis térmicos no deben tenerse en cuenta los picos endotérmicos de la descomposición de la calcita ( $\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ), por ser esta de origen secundario, y los de la deshidroxilación de la portlandita por hidratación del óxido de calcio ( $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ ) después de la cocción. Las curvas de análisis térmicos (Fig. 3.1-8) muestran ligeras diferencias entre los recocidos a 800°C y 900°C, por lo que podría asignarse una temperatura de cocción de alrededor de 900°C.

**Tabla 3.1-19.** Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico SEM

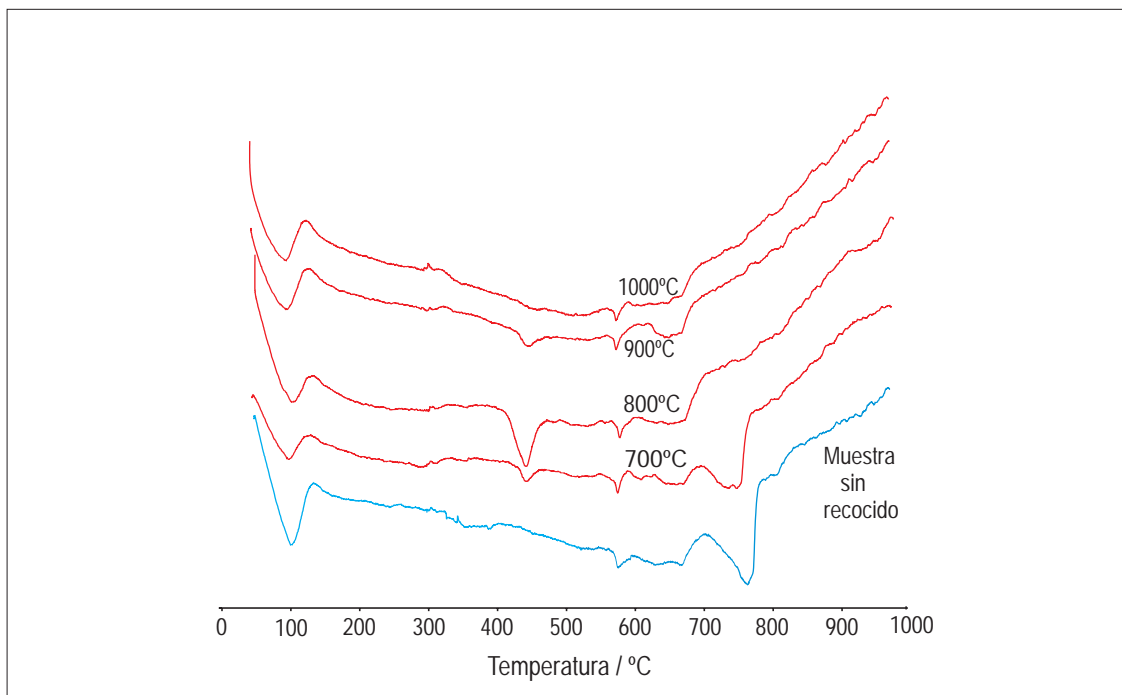
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra SEM sin recocer	Qtz / Fs / Gh / Di / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 575°C= Qtz END 769°C= Cal
700°	Qtz / Fs / Gh / Di / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 575°C= Qtz END 749°C= Cal END 439°C= Ca(OH) <sub>2</sub>
800°	Qtz / Fs / Gh / Di / Ca(OH) <sub>2</sub> / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 571°C= Qtz END 429°C= Ca(OH) <sub>2</sub>
900°	Qtz / Fs / Gh / Di / Ca(OH) <sub>2</sub> / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 572°C= Qtz END 444°C= Ca(OH) <sub>2</sub>
1000°	Qtz / Fs / Gh / Di / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 572°C= Qtz

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **Ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (Referencias según Kretz, 1989). **END**: Reacción Endotérmica

## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra SEM



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de SEM



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de SEM

**Figura 3.1-8.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo SEM.

### 3.1.3. Colegio Doncellas Nobles: Muestra CDO

#### Toma de muestras

Se ha seleccionado esta muestra en representación del edificio, considerándose fiable en lo que respecta a su origen, tratándose de una obra de grandes dimensiones en la que, aparentemente, se emplearon ladrillos con una homogeneidad formal y una tipología muy común en el siglo XVIII (Neoclásico).

La muestra se encontraba en el corredor de la primera planta del ala oeste del claustro septentrional del Colegio de Doncellas, y se extrajo de los machones que forman las jambas de varios huecos de puertas y alacenas en un muro. El muro muestreado forma parte de una crujía, paralela con el muro de la fachada de la Cuesta del Colegio de Doncellas, que, a su vez, estaba dividida con tabiques de entramado en varias habitaciones que se utilizaron como residencia del colegio.

La cronología de este edificio es bien conocida gracias a existencia de contratos para la edificación de la mayor parte del actual convento, en el que está incluida el ala del edificio del que procede la muestra. La obra, con proyecto del arquitecto Ventura Rodríguez, se inició en 1776 y se terminó en 1785.

La Fig. 3.1-9 recoge la fotografía del edificio, la zona de muestreo y la muestra del ladrillo DIP.

#### Descripción visual y control dimensional

La superficie del ladrillo presenta una tonalidad rosácea y el tamaño del mismo es mucho mayor que el de las anteriores muestras de ladrillos analizados (Tabla 3.1-20). Aparentemente se conserva en buen estado, sin grietas ni fisuras. El corte transversal de la muestra tiene un color mucho más claro que en superficie ya que presenta una tonalidad beige cremoso (Fig. 3.1-9). En general la textura es fina aunque presenta algún fragmento de roca de más de 1 cm de diámetro, pero en general los granos detríticos son escasos.

## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra CDO



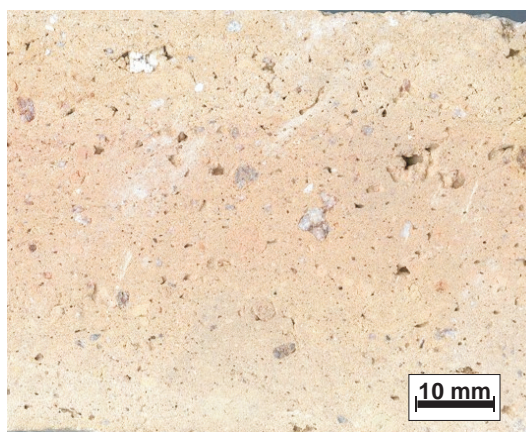
COLEGIO DONCELLAS NOBLES



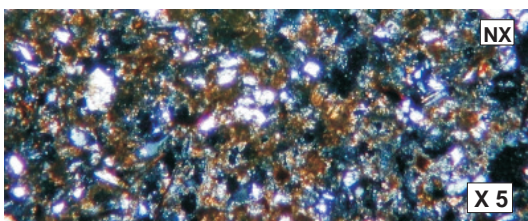
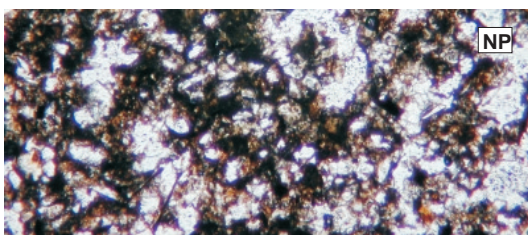
Toma de muestra



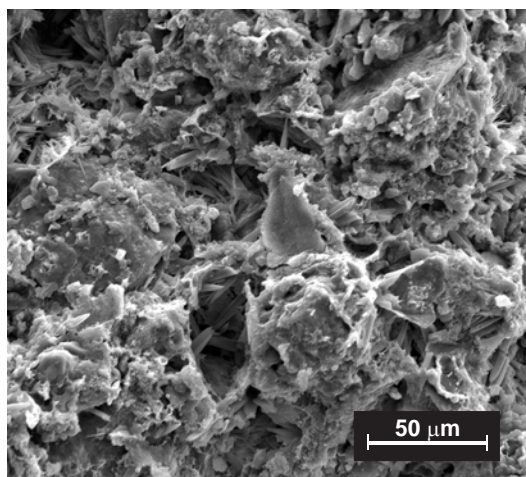
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

Figura 3.1-9. Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de CDO (S.XVIII)



La matriz incluye algunas chamotas de pequeño tamaño, y apenas se aprecian flujos de vitrificación. Los macro y mesoporos aparecen rellenos, aparentemente de la misma composición que la matriz.

**Tabla 3.1-20.** Dimensiones y color del ladrillo histórico CDO

Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
<b>CDO</b>	305 ± 1	206 ± 1	54 ± 3	Y= 37,4 x= 0,3709 y= 0,3691	Crema- beige	Presenta flujos vitrificación, fragmentos de roca y pequeñas chamotas.

### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida

La muestra contiene algunos porfidoblastos heterogranulares subredondeados de cuarzo y de feldespato. También se observan granos de calcita y láminas de moscovita, en baja proporción, englobados en la matriz originalmente compuesta de filosilicatos. Aparecen algunas zonas grisáceas con restos de mortero, y calcita secundaria cementando el sistema poroso, aunque existe también mucha porosidad sin cementar (Fig. 3.1-9). Los colores oscuros de la matriz son de masas vítreas formadas a elevadas temperaturas de cocción.

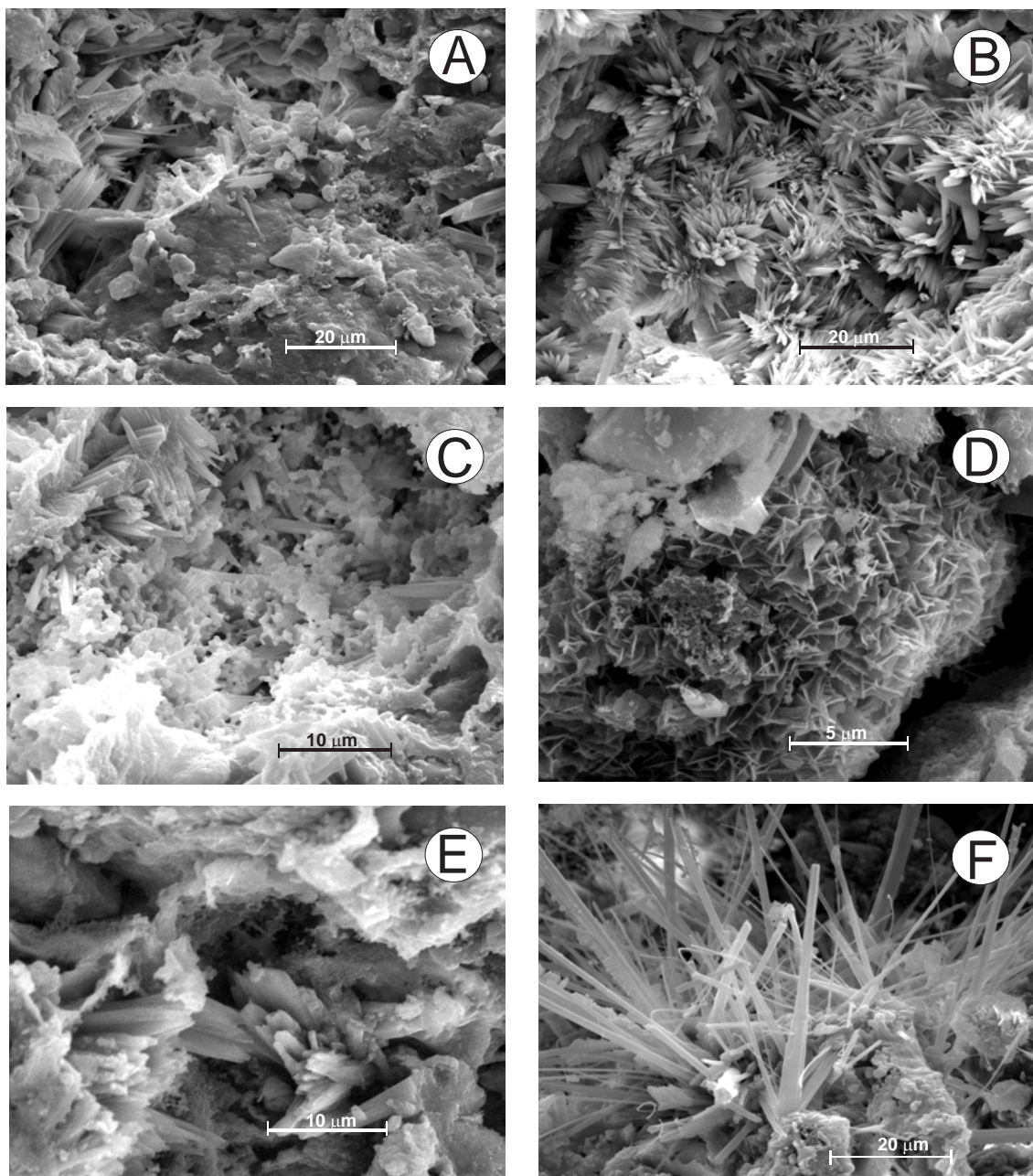
### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Bajo el microscopio electrónico de barrido se observa que la textura de la muestra presenta porosidad de desgasificación de cocción. Los poros aparecen rellenos por cristales de calcita con hábito espicular. Se observa algo de fusión, ya que los granos minerales presentes aparecen englobados en la matriz con un contacto difuso (Fig. 3.1-9).

La muestra contiene escasas huellas de alteración atribuidas a estadios tardíos posteriores a la cocción, únicamente presenta bastantes cristales de calcita con hábito espicular (Fig. 3.1-10B) y granulares en el interior del ladrillo, y algunos signos de alteración.



### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra CDO



**Figura 3.1-10.** (A) Cristales aciculares de calcita en el interior del ladrillo; (B) Aglomerados de cristales de calcita con hábitos espiculares; (C) Cristales globulares de calcita; (D) Precipitación de cristales de calcita con forma de abanicos; (E) Cristales de calcita en el interior de los poros; (F) Cristales aciculares de wollastonita desarrollada por una alta temperatura de cocción.

biológica como hongos tapizando cristales. En la Fig. 3.1-10B a 10F, se recogen imágenes de silicatos cálcicos formados a elevada temperatura de cocción, como cristales aciculares de mullita

### **Difracción de rayos X (DRX)**

La muestra contiene cuarzo, plagioclasas anortíticas y minerales de alta temperatura de cocción, diopsido y gehlenita (Fig. 3.1-11). La Tabla 3.1-21 recoge los minerales identificados, así como sus ángulos de difracción.

**Tabla 3.1-21.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico CDO

Ángulo de difracción (2 $\theta$ )	Mineral
16,5	gehlenita
20,9	cuarzo
26,6	cuarzo
27,4	anortita (Fto. Ca)
30	diopsido
31	gehlenita

### **Análisis térmico diferencial (ATD)**

En el ATD del ladrillo CDO (Fig. 3.1-11) se detecta la pérdida de agua de adsorción antes de 100°C. La presencia de cuarzo en esta muestra se infiere por el pico endotérmico a 576°C.

Aunque en la DRX no se detecta calcita, en el ATD si se observa una reacción endotérmica a 786°C que determina el contenido de la misma. El pico exotérmico que comienza a unos 865°C y 900°C, podría deberse a la formación de aluminosilicatos cálcicos de tipo gehlenita durante el calentamiento en el análisis térmico, incrementándose su contenido inicial.

La Tabla 3.1-22 indica las temperaturas a las que se han producido los mínimos de estas reacciones, los procesos que han tenido lugar durante las mismas y las especies minerales implicadas.

**Tabla 3.1-22.** Tipos de reacciones producidas en la muestra CDO durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción	Mineral / Sustancia
78,4	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción) H <sub>2</sub> O
575	Endotérmica	Transición Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub> cuarzo
786,2	Endotérmica	Descomposición calcita
909,6	Exotérmica	Cristalización silicatos cálcicos

**Análisis termogravimétrico (ATG)**

En la curva termogravimétrica del ladrillo CDO aparecen cuatro inflexiones que se corresponden con cuatro pérdidas de peso importantes durante el calentamiento de la muestra (Tabla 3.1-23 y Fig. 3.1-11). Las dos primeras pérdidas corresponden a procesos de deshidroxilación, y las dos últimas a la descomposición de los carbonatos, proceso en el que la muestra pierde hasta un 4% de su peso entre 692°C y 788°C. La pérdida total de peso es del 8,1%.

**Tabla 3.1-23.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra CDO durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-598	filosilicatos	Deshidroxilación	2,6
598-692	filosilicatos	Deshidroxilación	1,2
692-788	calcita	Descarbonatación	4,1
788-1000	calcita	Descarbonatación	0,2
110-1000	TOTAL		8,1

**Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La Tabla 3.1-24 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo CDO. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-24.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico CDO

Óxidos	Concentración (%) Muestra CDO
SiO <sub>2</sub>	53,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra CDO
CaO	18,4
MgO	3,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,91
K <sub>2</sub> O	2,90
Na <sub>2</sub> O	0,68
TiO <sub>2</sub>	0,53
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
MnO <sub>2</sub>	0,068
ZrO <sub>2</sub>	0,046
SO <sub>3</sub>	0,23
ZnO	0,009
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003
Rb <sub>2</sub> O	0,018
SrO	0,074
PbO	0,005
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-
BaO	0,06
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,039
ThO <sub>2</sub>	-
Cl	0,12
Cu	-
Co	-
Tl	-
Ni <sub>2</sub> O	0,018
Pérdida calcinación	8,20

### Dilatometría

En el dilatograma (Fig. 3.1-11) se aprecia la pérdida de agua de cristalización entre 200° y 350°C. Esta contracción coincide con una reacción endotérmica en el ATD a unos 230°C. En general la dilatación de la muestra es progresiva a medida que aumenta la temperatura durante el calentamiento. Existen dos zonas en las que la dilatación es algo mayor; a 576°C por transformación polimórfica del cuarzo, y entre

800° y 850°C la muestra sufre una ligera contracción por la descomposición de la calcita. A partir de 900°C la muestra comienza de nuevo a dilatarse. La Tabla 3.1-25 recoge todos los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica, se trata de dilataciones del ladrillo durante el calentamiento analítico.

**Tabla 3.1-25.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra CDO

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
20 - 200	Dilatación	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
475 - 550	> Dilatación	Deshidroxilación	grupos OH
550 - 600	> Dilatación	Transición Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
800 - 900	< Dilatación	Descomposición	calcita

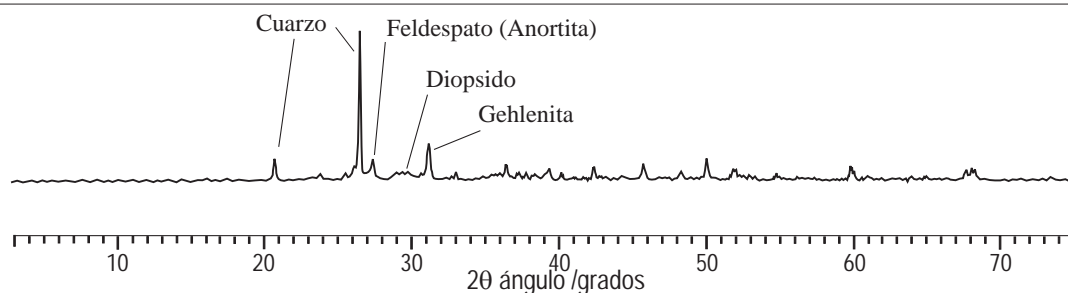
### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

La resistencia a compresión de la muestra es relativamente baja en comparación con las otras dos muestras de ladrillos analizadas (Tabla 3.1-26). Los valores de absorción y succión son bastantes altos, al igual que la porosidad, pese a que el diámetro medio de poro es pequeño.

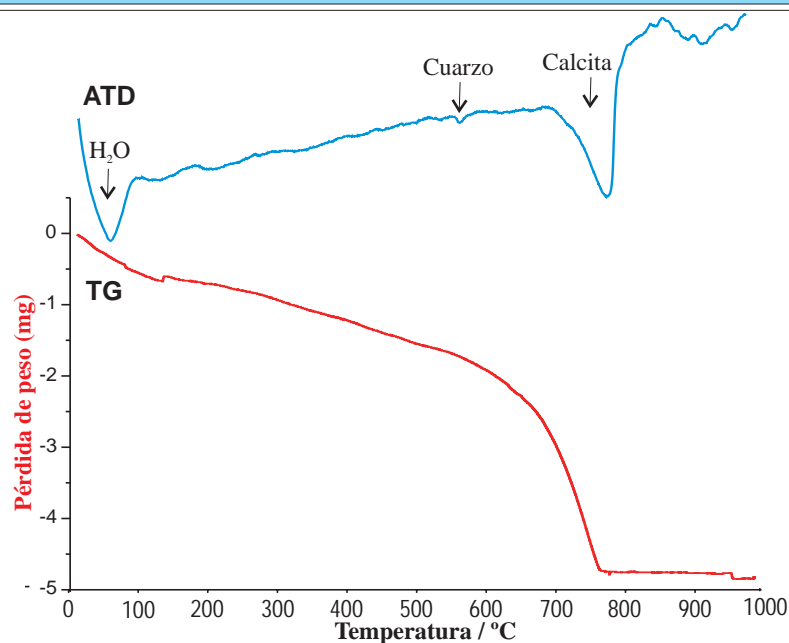
**Tabla 3.1-26.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra CDO

CDO	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	188,4	39,74	24,8	0,27	1,4	39,3	0,19

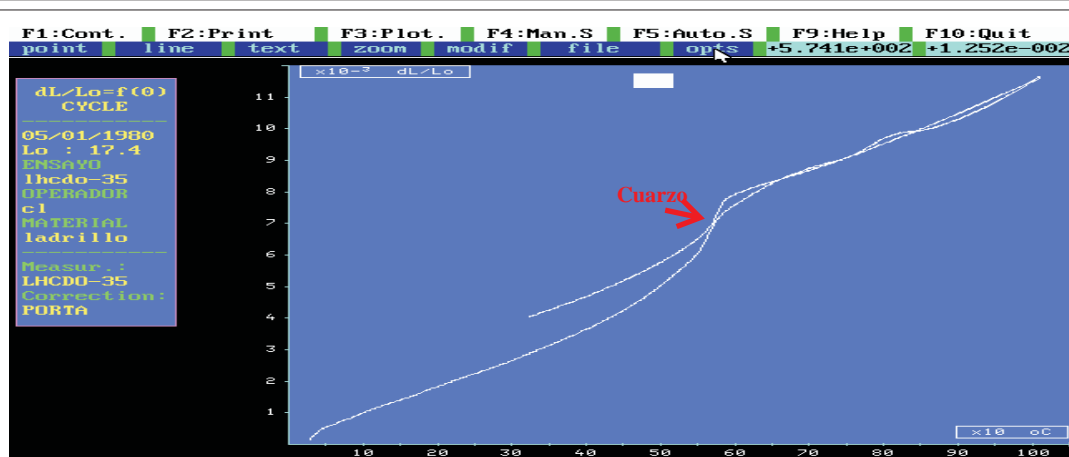
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL Y TECNOLÓGICA de Muestra CDO



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL



### ANÁLISIS DILATOMÉTRICO

Figura 3.1-11. Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo CDO



### Determinación de la temperatura de cocción

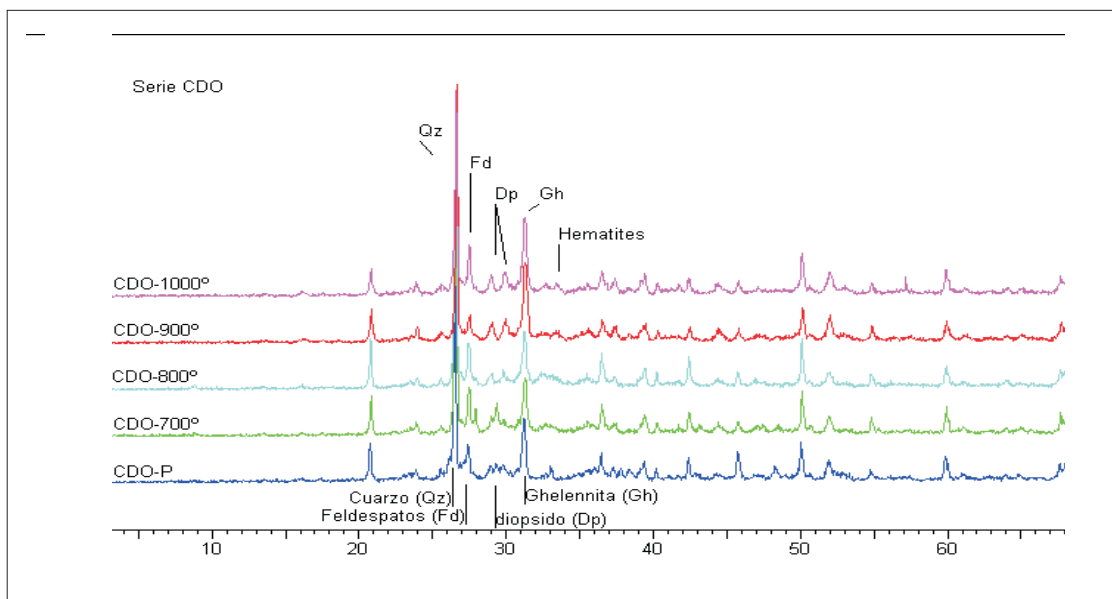
La Tabla 3.1-27 indica los minerales y reacciones detectadas mediante DRX y ATD, de la muestra CDO y sus recocidos. En el ladrillo CDO sin recocer no aparece illita, lo que puede indicar una temperatura de cocción por encima de 915°C apoyada por la presencia de gehlenita y diopsido, y por la posterior formación de hematites en el recocido a 1000°C (Fig. 3.1-12). La descomposición de la calcita se produce a 785°C, lo que indica que puede tratarse de calcita secundaria. Por otro lado, las curvas de análisis térmicos son bastante similares entre sí, excepto por la presencia de picos endotérmicos debidos a la descomposición de la calcita, que aparecen en la muestra sin recocer y en la recocida a 700°C.

**Tabla 3.1-27.** Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico CDO

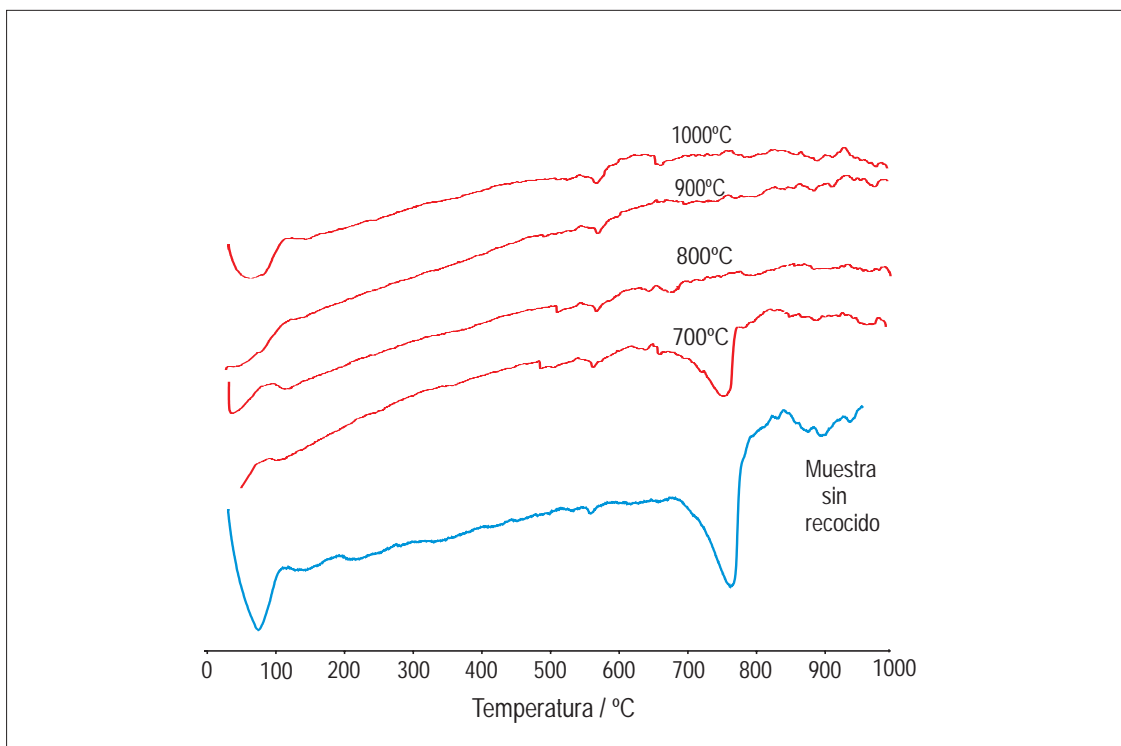
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra CDO sin recocer	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 578°C= Qtz END 785°C= Cal
700°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 578°C= Qtz END 765°C= Cal
800°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 574°C= Qtz
900°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 573°C= Qtz
1000°	Qtz / Fs / Gh / Di / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 577°C= Qtz

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (Referencias según Kretz, 1989). **END**: Reacción Endotérmica

## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra CDO



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de CDO



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de CDO

**Figura 3.1-12.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo CDO

### 3.1.4. Fábrica de Armas de Toledo (Palacio Sabatini): Muestra FAT

#### Toma de muestras

La Fábrica de Armas se encuentra fuera del casco histórico de Toledo, en la zona Noroeste de la ciudad en la ribera Norte del río Tajo. La cronología de este edificio de Sabatini es bien conocida gracias a existencia de contratos para la edificación, pues se sabe que la obra comenzó en 1777 y se terminó en 1780. Su periodo constructivo corresponde al Neoclásico (Siglo XVIII).

La muestra se ha recogido de unos pequeños tabiques (Fig. 3.1-13) que ocultaban los encuentros de los pares de la cubierta con los estribos o durmientes de madera sobre los que se apoyan. Corresponde a una bajo cubierta de la crujía que separa los dos patios del edificio de Sabatini. Los tabiques forman parte de la adaptación que se hizo en 1781 del amplio espacio existente bajo la cubierta del edificio como viviendas de maestros y operarios.

#### Descripción visual y control dimensional

La superficie del ladrillo FAT muestra diferentes tonos amarillos, naranjas, rojos y marrones, y sus dimensiones son muy similares a las del ladrillo CDO (Tabla 3.1-28). Aparentemente está bien conservada, ya que se encuentra bien consolidada y no presenta fisuras ni grietas. El corte transversal (Fig. 3.1-13) tiene un aspecto muy homogéneo, tanto en su coloración anaranjada como en la granulometría, con algunos granos de tamaño grueso y pocos de tamaño medio y fino. También se observan mesoporos cementados.

**Tabla 3.1-28.** Dimensiones y color del ladrillo histórico FAT

Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
FAT	300 ± 1	207 ± 1	51 ± 2	Y= 23,9 x= 0,4144 y= 0,3735	Naranja	Diferentes tonalidades en superficie

## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra FAT



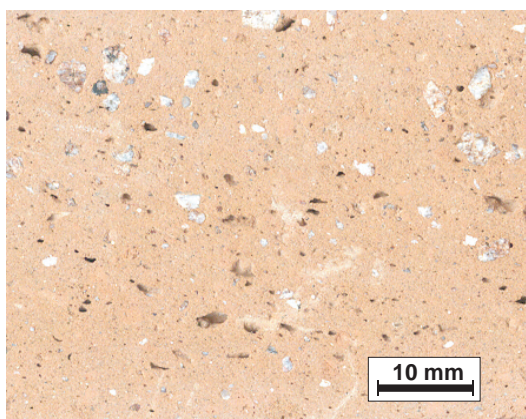
Real Fábrica de Armas de Toledo



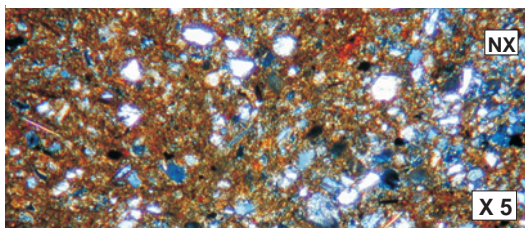
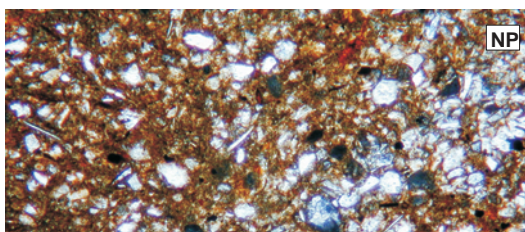
Toma de muestra



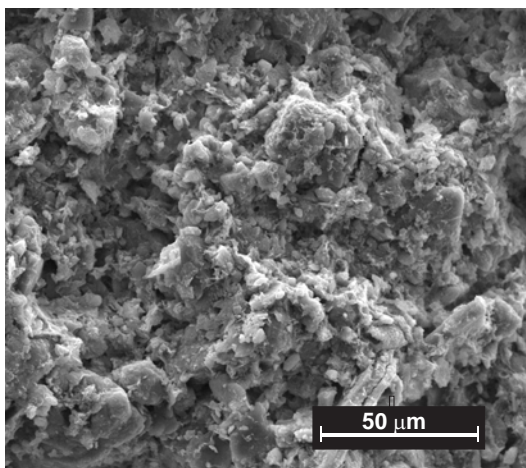
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

**Figura 3.1-13.** Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de FAT (S.XVIII)

### **Microscopia óptica de polarización con luz transmitida**

Las láminas delgadas contienen abundantes porfidoblastos heterogranulares de cuarzo y feldespato con bordes angulosos y subredondeados de grano medio y grueso, y cristales redondeados de calcita de grano medio (Fig. 3.1-13). También aparecen cristales alargados de biotita y moscovita, y algunos óxidos de hierro, englobados en una matriz de filosilicatos, de colores marrones con algunas tonalidades doradas, que indican una temperatura media de cocción. Se observa algo de porosidad cerrada, aunque su porcentaje no es muy elevado.

### **Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La textura del ladrillo FAT es bastante rugosa, aunque homogénea. Los contactos entre los granos minerales, en general no están bien definidos, lo que implica el inicio del proceso de fusión. En general, la muestra está cubierta por carbonatos de hábito granular que corresponden a restos de mortero. También se observan algunas micas dispersas (Fig. 3.1-13).

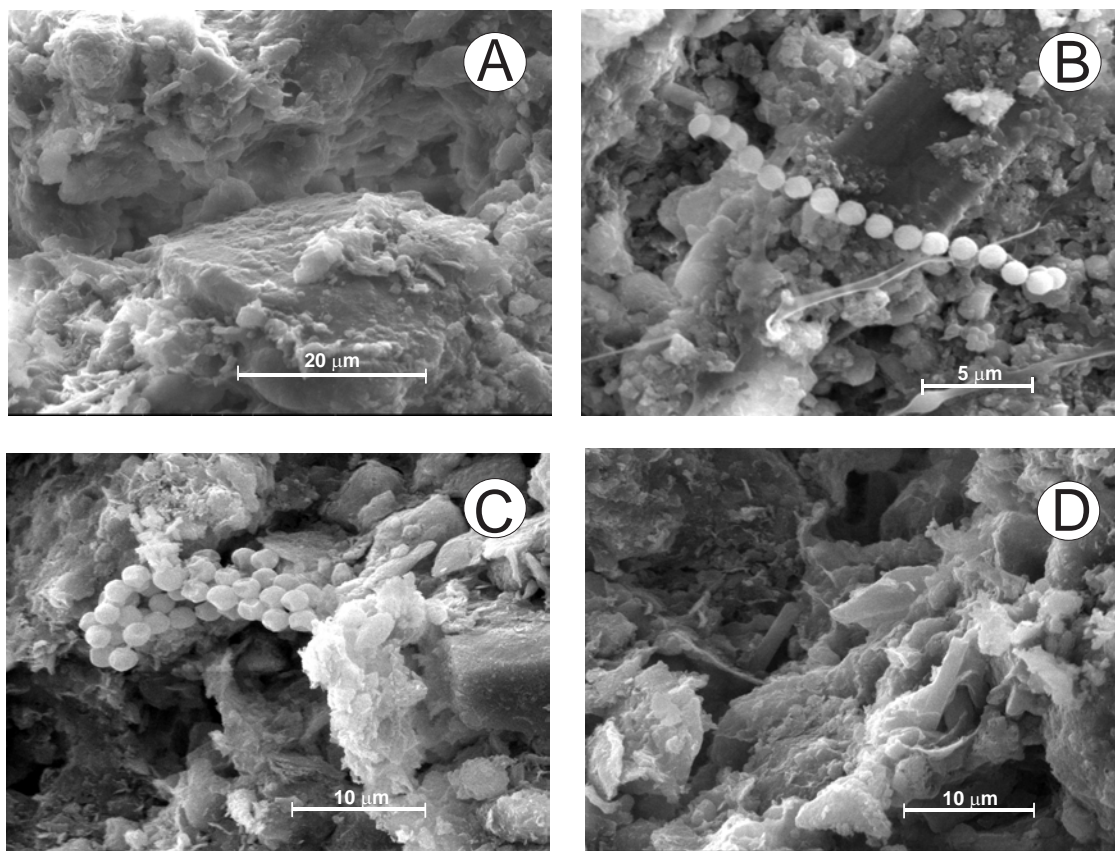
La muestra contiene principalmente alteraciones de origen biológico, ya que presenta bacterias de tipo estreptococos, formando cadenas aisladas y colonias (Fig. 3.1-14B y 14C) y bacilos. Por otro lado, hay depósitos de calcita sobre algunos cristales carbonatados en el interior del ladrillo y cristalizaciones de calcita secundaria (Fig. 3.1-14A y 14D). También aparecen nódulos aislados de apatito.

### **Difracción de rayos X (DRX)**

La muestra contiene cuarzo, plagioclasa cálcica, calcita, gehlenita e illita (Fig. 3.1-15). La Tabla 3.1-29 indica los ángulos de difracción en los que se han detectado los minerales presentes en la muestra.



### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra FAT



**Figura 3.1-14.** (A) Depósitos de calcita sobre cristal carbonatado en el interior del ladrillo FAT; (B) Cadena de bacteria streptococos en la superficie del ladrillo; (C) Colonia de bacterias (cocos); (D) Cristales de calcita secundaria.



**Tabla 3.1-29.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico FAT

Ángulo de difracción (°2θ)	Mineral
9	illita
21	cuarzo
26,6	cuarzo
27,4	anortita
29,4	calcita
31,3	gehlenita

**Análisis térmico diferencial (ATD)**

Los ATD de FAT (Fig. 3.1-15) reflejan la deshidratación de la muestra mediante una reacción endotérmica antes de alcanzar 100°C, liberándose así el agua de absorción. El pico exotérmico a 573°C refleja la presencia de cuarzo. A 820°C se produce una reacción endotérmica producto de la descomposición de los carbonatos presentes. Alrededor de 900°C aparece una reacción exotérmica que puede deberse a la formación de silicatos cálcicos durante el calentamiento de la muestra en el análisis térmico. La Tabla 3.1-30 indica las temperaturas a las que se han producido los mínimos y los máximos de estas reacciones, los procesos que han tenido lugar durante las mismas y las especies minerales implicadas.

**Tabla 3.1-30.** Tipos de reacciones producidas en la muestra FAT durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción	Mineral / Sustancia
85,6	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción) H <sub>2</sub> O
575	Endotérmica	Transición Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub> cuarzo
820,6	Endotérmica	Descomposición calcita
900	Exotérmica	Cristalización silicatos cálcicos

**Análisis termogravimétrico (ATG)**

En la curva termogravimétrica del ladrillo FAT se observan cuatro pérdidas de peso desde 110°C hasta 1000°C (Tabla 3.1-31 y Fig. 3.1-15). Las dos primeras pérdidas corresponden a procesos de deshidroxilación, y las dos últimas, con un elevado

porcentaje (7,5%), a la descomposición de los carbonatos. La pérdida total de peso es del 13,6%, mucho mayor que las anteriores muestras de ladrillos analizados.

**Tabla 3.1-31.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra FAT durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-565	filosilicatos	Deshidroxilación	2,7
565-735	filosilicatos	Deshidroxilación	3,4
735-820	calcita	Descarbonatación	7,1
820-1000	calcita	Descarbonatación	0,4
110-1000	TOTAL		13,6

### Fluorescencia de rayos X (FRX)

La Tabla 3.1-32 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo FAT. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-32.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico FAT

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra FAT
SiO <sub>2</sub>	47,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,1
CaO	19,6
MgO	3,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,05
K <sub>2</sub> O	2,66
Na <sub>2</sub> O	0,49
TiO <sub>2</sub>	0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,008
MnO <sub>2</sub>	0,055
ZrO <sub>2</sub>	0,039
SO <sub>3</sub>	0,13
ZnO	0,008
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Rb <sub>2</sub> O	0,014
SrO	0,061
PbO	0,005

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra FAT
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-
BaO	-
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,024
ThO <sub>2</sub>	0,004
Cl	0,034
Cu	-
Co	-
Tl	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	12,67

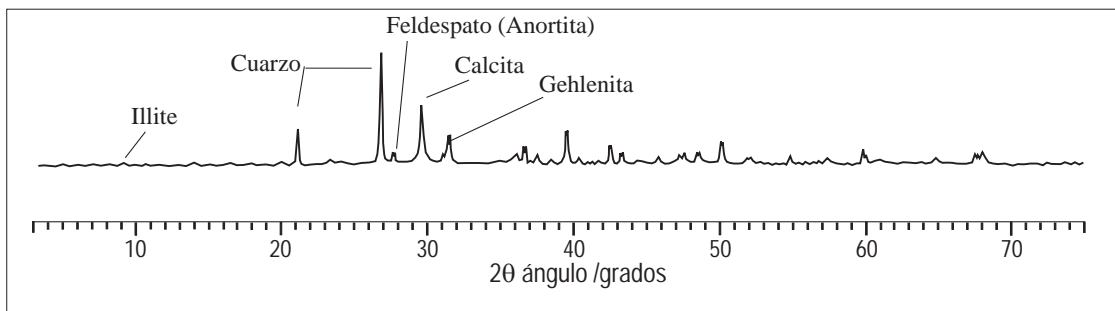
### Dilatometría

La curva dilatométrica de la muestra FAT (Fig. 3.1-15) presenta una dilatación progresiva de la misma cuando es sometida a calentamiento. A partir de 300°C de temperatura se produce una mayor dilatación debido a la pérdida de agua de cristalización. A 573°C tiene lugar una dilatación más acusada debida a la transformación polimórfica del cuarzo. Entre 700° y 800°C la dilatación de la muestra es menor, y a partir de esta temperatura la pendiente de la curva aumenta debido a una mayor dilatación, atribuida a la presencia de carbonatos. La Tabla 3.1-33 recoge todos los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica.

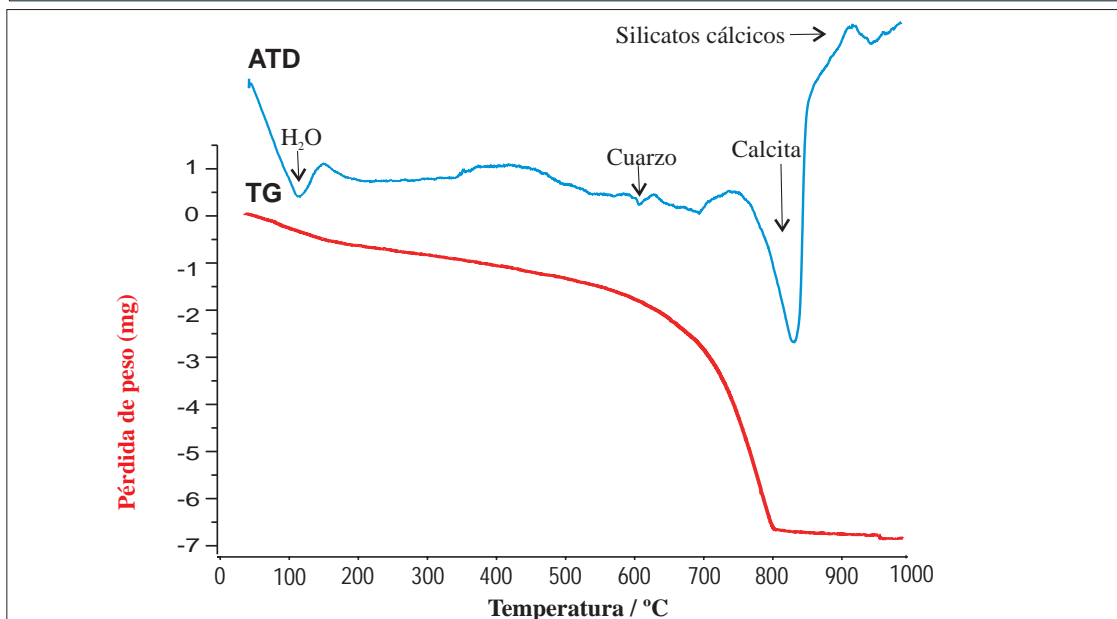
**Tabla 3.1-33.** Resultados del ensayo de dilatometría en la muestra FAT

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
20 - 50	Dilatación	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
475 - 550	> Dilatación	Deshidroxilación	grupos OH
550 - 600	> Dilatación	Transición Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
700 - 750	< Dilatación	Descomposición	calcita
830 - 950	>> Dilatación	Cristalización	silicatos cálcicos

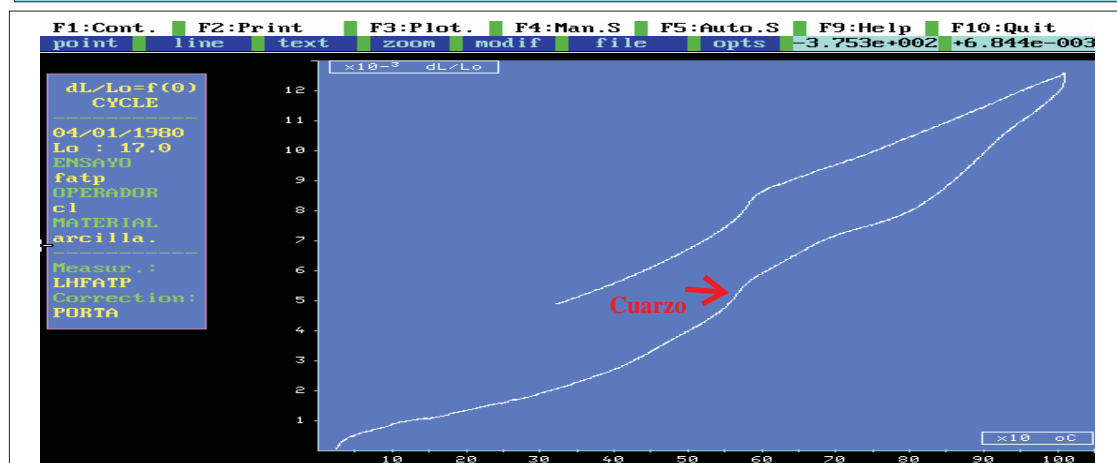
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL Y TECNOLÓGICA de Muestra FAT



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL



### ANÁLISIS DILATOMÉTRICO

**Figura 3.1-15.** Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo FAT

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

Los resultados obtenidos en los ensayos de resistencia a compresión reflejan una resistencia no muy elevada, y unos valores de absorción y succión relativamente altos, aunque bastante similares a los de otras muestras analizadas. Por otro lado, el porcentaje de porosidad es muy elevado, aunque el diámetro medio de poro es pequeño. La Tabla 3.1-34 recoge estos resultados.

**Tabla 3.1-34.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra FAT

FAT	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	219,5	40,10	20,3	0,13	1,6	41,8	0,12

### Determinación de la temperatura de cocción

La muestra FAT sin recocido tiene illita y calcita junto con gehlenita. Suponiendo que se trata de calcita secundaria, y según la aparición y desaparición de fases minerales con la temperatura, se asigna una temperatura de cocción inferior a 900°C, puesto que se observa la formación de diopsido en el recocido a 900°C, y la muestra sin recocido no contiene esta fase (Fig. 3.1-16). Por otro lado, los análisis térmicos y sus recocidos muestran descomposición de calcita y portlandita. La Tabla 3.1-35 recoge los minerales y reacciones detectadas mediante DRX y ATD, de la muestra FAT y sus recocidos. Es posible que la calcita en este caso tenga un origen primario, debido a su temperatura de descomposición, por encima de los 800°C. La curva de ATD por encima de 900° es diferente a las de los recocidos a temperaturas inferiores, por lo que se corrobora una temperatura de cocción estimada entre 800° y 900°C.

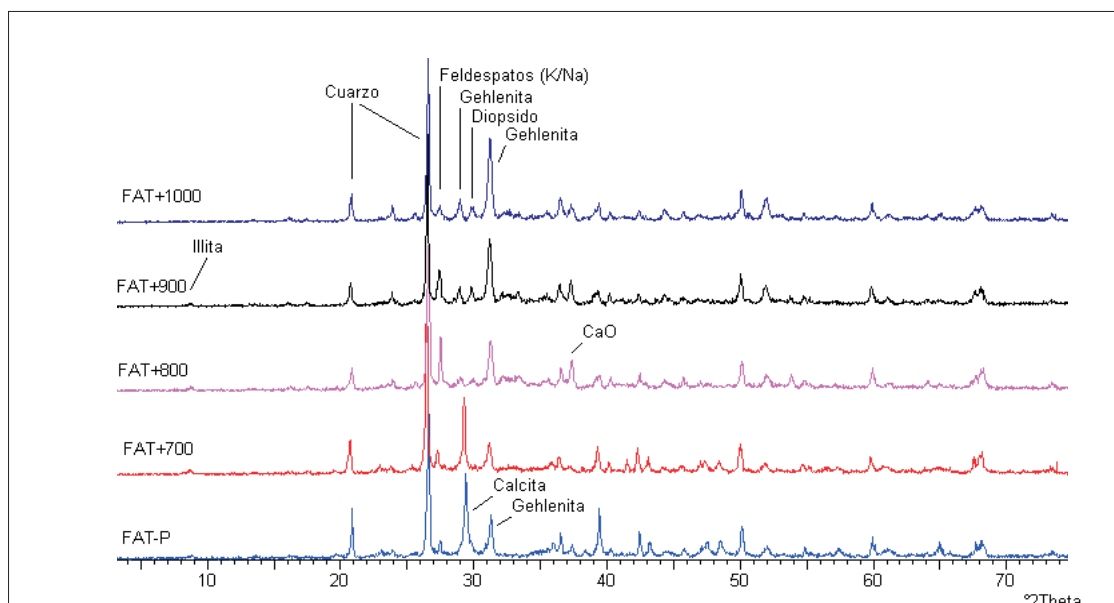
**Tabla 3.1-35.** Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico FAT

Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra FAT sin recocer	Qtz / Fs / Gh / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 572°C= Qtz END 819°C= Cal
700°	Qtz / Fs / Gh / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 572°C= Qtz END 818°C= Cal
800°	Qtz / Fs / Gh / Ca(OH) <sub>2</sub> / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 572°C= Qtz END 442°C= Ca(OH) <sub>2</sub>
900°	Qtz / Fs / Gh / Ca(OH) <sub>2</sub> / Ill / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 576°C= Qtz END 434°C= Ca(OH) <sub>2</sub> EXO 900 °C= silicatos cálcicos
1000°	Qtz / Fs / Gh / Ca(OH) <sub>2</sub> / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 571°C= Qtz END 452°C= Ca(OH) <sub>2</sub> EXO 900 °C= silicatos cálcicos

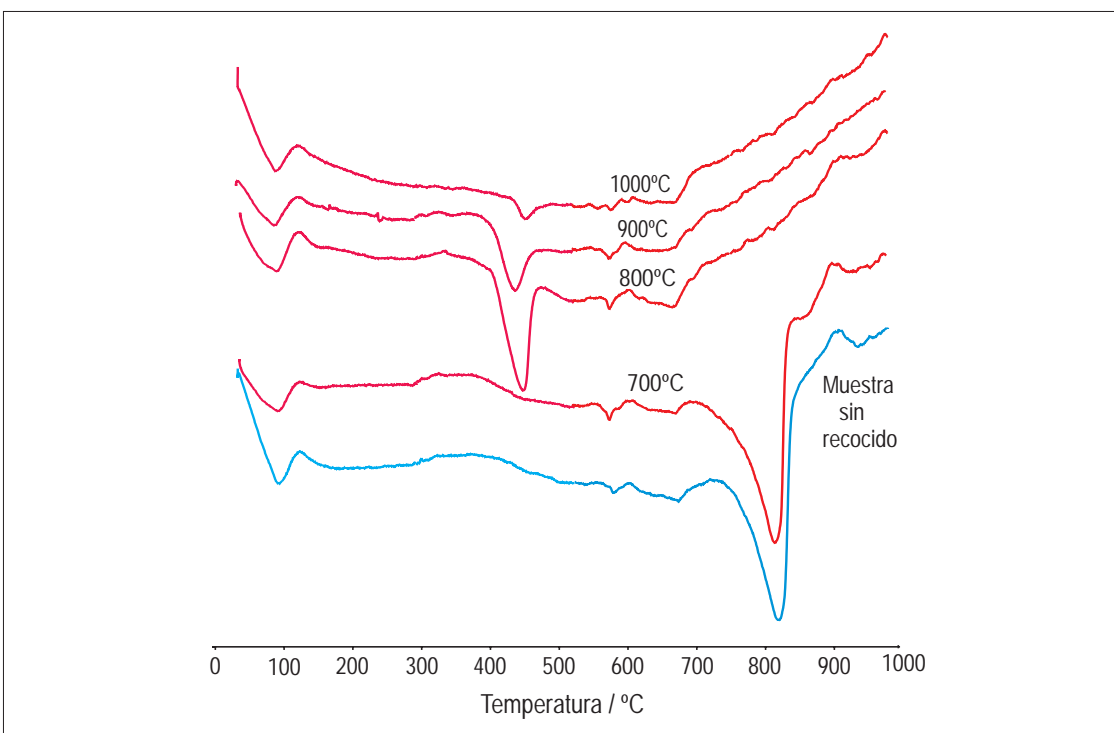
**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **Ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (*Referencias según Kretz, 1989*). **END**: Reacción Endotérmica **EXO**: Reacción Exotérmica



## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra FAT



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de FAT



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de FAT

**Figura 3.1-16.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo FAT.

### **3.1.5. Casa del Greco (CG3, CG2, CG1)**

En este edificio se han seleccionado tres muestras de ladrillo, por considerar que proceden de épocas diferentes. Las tres pertenecen a los sótanos existentes bajo los jardines de la Casa Museo de El Greco. Las muestras se caracterizan siguiendo un orden cronológico, de menor a mayor edad en función de la datación arqueológica de la fachada de los muros de donde se extrajeron.

#### **I. Muestra CG3**

---

##### **Toma de muestras**

La muestra se ha extraído de una de las esquinas que forman la jamba meridional del arco que divide uno de los muros del sótano (Fig. 3.1-17). Este muro está fabricado con hiladas simples de mampuestos irregulares y otra hilada de piedras pequeñas colocadas sobre la anterior, enmarcadas por verdugadas dobles de ladrillos colocados a tizón formando cajones corridos, que suelen rematarse en esquinas o jambas con machones de ladrillos.

La superficie de este muro contiene altas concentraciones de sales ennegrecidas, originadas por las filtraciones provenientes del jardín que hay sobre los sótanos y por el humo de las hogueras encendidas por las gentes que lo ocuparon como vivienda durante el siglo XIX.

Este tipo de aparejo puede abarcar cronológicamente la segunda mitad del siglo XIV y, sobre todo, la mayor parte del siglo XV, correspondiendo a un estilo arquitectónico islámico-mudéjar. Este muro sirve de apoyo a las grandes bóvedas que, entre los siglos XV y XVIII sirvieron de base al suelo del patio de una gran casa nobiliaria conocida como de la Duquesa de Arjona.

## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra CG3



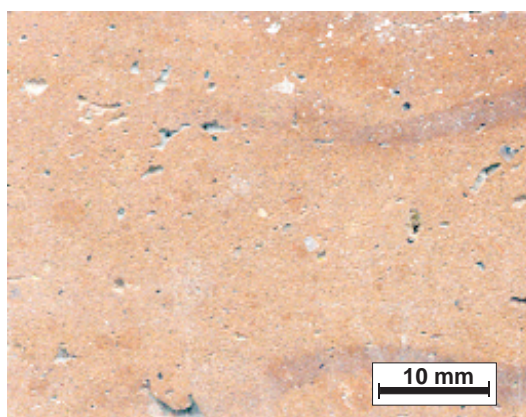
CASA DEL GRECO



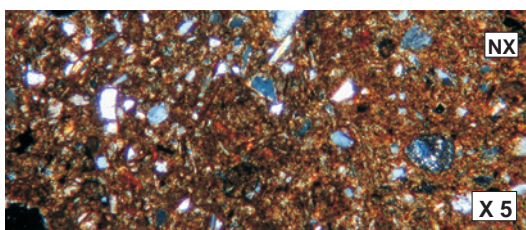
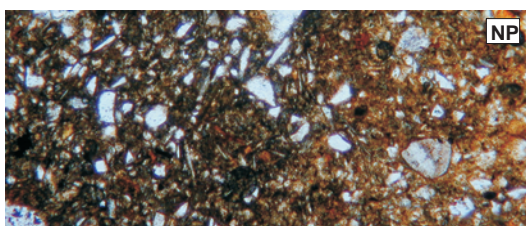
Toma de muestra



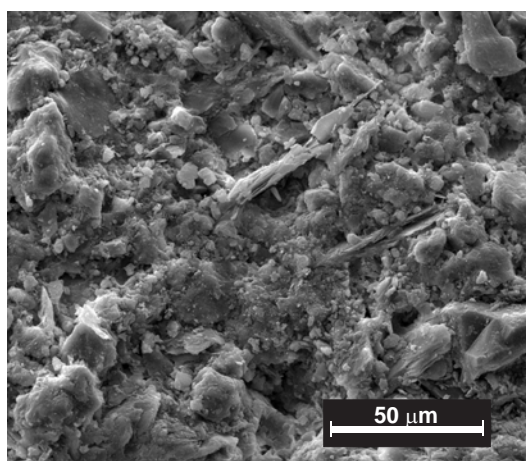
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

Figura 3.1-17. Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de CG3 (S.XIV-XV)

### Descripción visual y control dimensional

En superficie la muestra contenía abundantes restos de mortero, y bajo este se observan diferentes coloraciones del ladrillo marrones claras y oscuras. La Tabla 3.1-36 indica las medidas de soga, grueso y tizón, así como los índices CIE de color.

Con el corte transversal se aprecian escasos granos detríticos de tamaño medio y alguna chamota (Fig. 3.1-17). La textura es muy fina y en algunas zonas presenta flujos de vitrificación de color oscuro. También existen abundantes microporos.

**Tabla 3.1-36.** Dimensiones y color del ladrillo histórico CG3

Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
CG3	280 ± 1	190 ± 2	31 ± 1	Y= 19,4 x= 0,4108 y= 0,3727	Marrón claro	Presenta algunos flujos de vitrificación

### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida

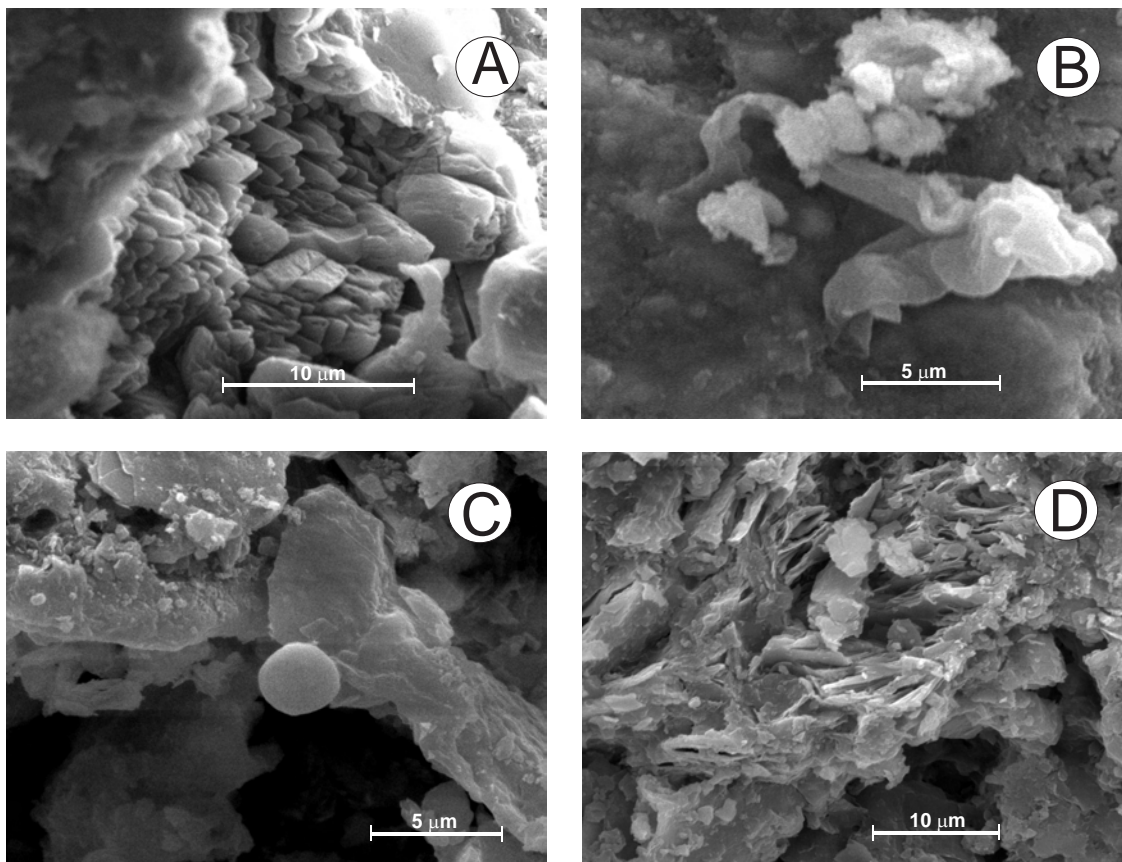
Las láminas delgadas de esta muestra presentan muchos porfidoblastos de tamaño fino, algunos redondeados y otros angulosos, de cuarzo y feldespato. También hay cristales alargados de biotitas y cloritas (Fig. 3.1-17). La matriz tiene un color marrón no muy oscuro con tonalidades doradas, que sugiere una temperatura de cocción no muy alta.

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La textura de la muestra presenta un aspecto muy homogéneo y algo granular. Se observa la típica porosidad de la desgasificación por descomposición de los carbonatos, en la que se observan algunos poros rellenos de granos de productos de descomposición de calcita. También se aprecian algunos minerales laminares, que algunos casos aparecen fusionados unos con otros (Fig. 3.1-17).



### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra CG3



**Figura 3.1-18.** (A) Cristales de calcita en los poros del interior de CG3 (B) Depósitos orgánicos (hifas); (C) Nódulo de sílice en el interior del ladrillo; (D) Filosilicatos con indicios de fusión por la cocción del ladrillo.

La muestra CG3 presenta cristales de calcita secundaria en los poros internos. El hábito de estos cristales es espicular aunque se presentan de forma masiva (Fig. 3.1-18A). También hay depósitos orgánicos de tipo hifas de hongos (Fig. 3.1-18B) y existen algunos micronódulos aislados de sílice (Fig. 3.1-18C). En los procesos de transformaciones físico-químicas durante la cocción original del ladrillo se produjeron inicios de fusión de filosilicatos (Fig. 3.1-18D).

### Difracción de rayos X (DRX)

La muestra CG3 contiene cuarzo, feldespatos, calcita, gehlenita e illita (Fig. 3.1-19). La Tabla 3.1-37 recoge los minerales identificados, así como sus ángulos de difracción.

**Tabla 3.1-37.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico CG3

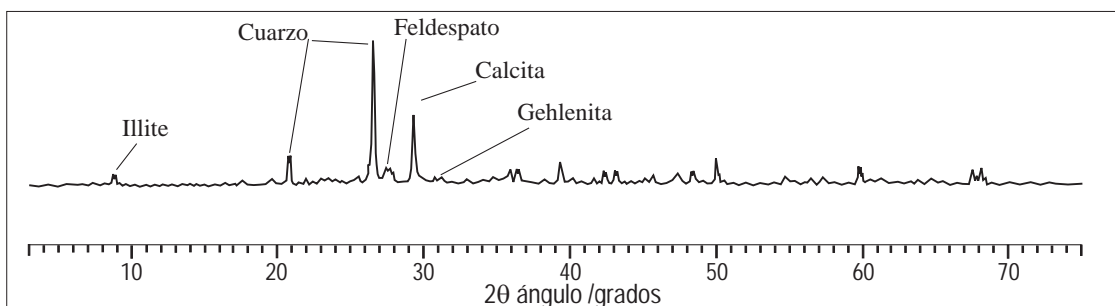
Ángulo de difracción (2 $\theta$ )	Mineral
9	illita
17,5	illita
20,9	cuarzo
26,6	cuarzo
27,5	feldespatos
29,4	calcita
30,8	gehlenita

### Análisis térmico diferencial (ATD)

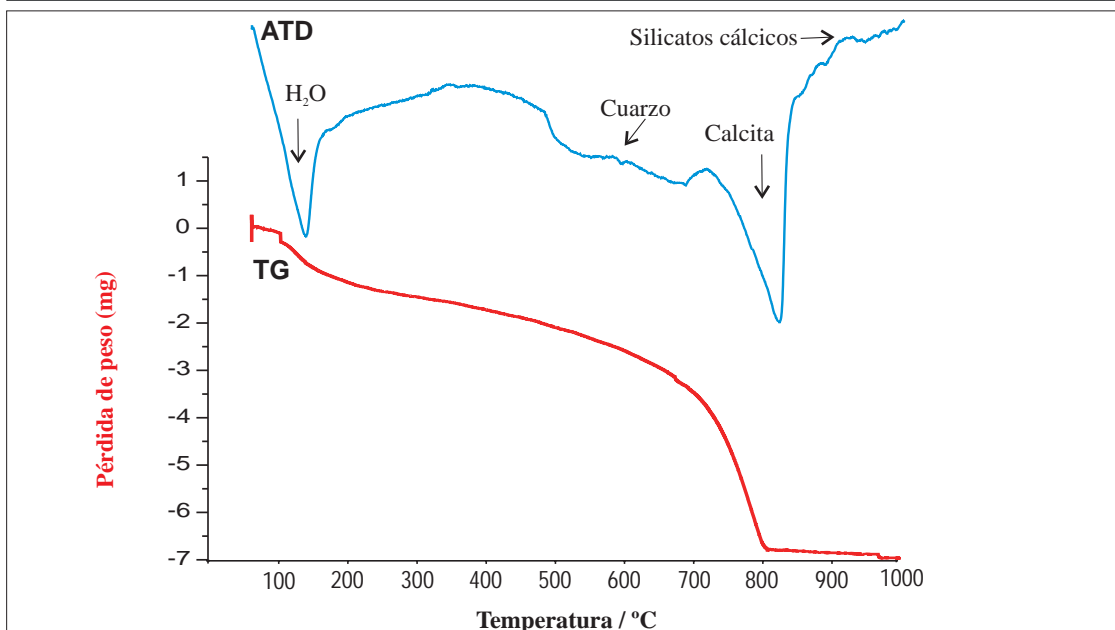
Los análisis térmicos de esta muestra (Fig. 3.1-19) reflejan una primera deshidratación mediante una reacción endotérmica alrededor de 100°C, liberándose el agua de absorción. La presencia de cuarzo en la muestra se infiere por el pico endotérmico a 577°C. Por otro lado, a 806°C se produce una reacción endotérmica que refleja la presencia de calcita. Alrededor de 900°C ocurre una reacción exotérmica que se atribuye a la formación de silicatos cálcicos. La Tabla 3.1-38 indica las temperaturas a las que se han producido los mínimos y los máximos de estas reacciones endotérmicas y exotérmicas, el proceso que ha tenido lugar y las especies minerales implicadas.



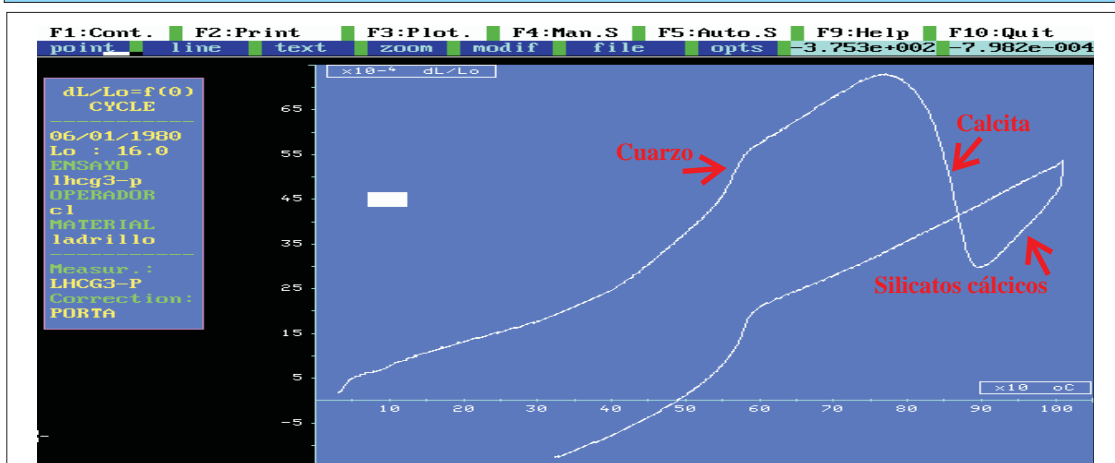
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL Y TECNOLÓGICA de Muestra CG3



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL



### ANÁLISIS DILATOMÉTRICO

Figura 3.1-19. Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo CG3

**Tabla 3.1-38.** Tipos de reacciones producidas en la muestra CG3 durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción		Mineral / Sustancia
100,6	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
346,3 – 475,9	Endotérmica	Deshidroxilación	grupos OH
576,4	Endotérmica	Paso $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$	cuarzo
806,6	Endotérmica	Descomposición	calcita
908,8	Exotérmica	cristalización	silicatos cálcicos

**Análisis termogravimétrico (ATG)**

La curva termogravimétrica del ladrillo CG3 muestra cuatro inflexiones importantes que se corresponden con cuatro pérdidas de peso al calentar la muestra a 1000°C (Tabla 3.1-39 y Fig. 3.1-19). Las dos primeras pérdidas corresponden a procesos de deshidroxilación, y las dos últimas a la descomposición de los carbonatos, siendo el intervalo entre 700° y 800°C en el que se produce la mayor pérdida (5,7%). La pérdida total de peso es del 11,6%.

**Tabla 3.1-39.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra CG3 durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-545	Filosilicatos	Deshidroxilación	3,0
545-707	Filosilicatos	Deshidroxilación	2,5
707-800	calcita	Descarbonatación	5,7
800-1000	calcita	Descarbonatación	0,4
110-1000	TOTAL		11,6

**Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La Tabla 3.1-40 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo CG3. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-40.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico CG3

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra CG3
SiO <sub>2</sub>	51,5

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra CG3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,4
CaO	12,7
MgO	4,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8
K <sub>2</sub> O	3,08
Na <sub>2</sub> O	0,7
TiO <sub>2</sub>	0,58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,008
MnO <sub>2</sub>	0,066
ZrO <sub>2</sub>	0,037
SO <sub>3</sub>	0,51
ZnO	0,014
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003
Rb <sub>2</sub> O	0,017
SrO	0,045
PbO	0,006
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002
BaO	0,043
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
ThO <sub>2</sub>	0,002
Cl	0,095
Cu	-
Co	-
Tl	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	11,0

### Dilatometría

En el análisis termodilatométrico se observa que a partir de 400°C se produce una mayor dilatación en la muestra, reflejado en un aumento de la pendiente de la curva a partir de esta temperatura, debido a la pérdida de agua de cristalización (Fig. 3.1-19). A 577°C se produce otra dilatación importante debido a la transformación polimórfica del cuarzo. En la muestra hay calcita, por la gran contracción que sufre desde 750°C

hasta 900°C, debido a la descomposición de los carbonatos presentes. El carbonato cálcico se descompone en óxido de calcio y CO<sub>2</sub>; la desgasificación de la muestra explica esta gran contracción en la misma. A partir de 900°C la muestra comienza a dilatarse de nuevo con el incremento de la temperatura, debido a la formación de nuevos aluminosilicatos y silicatos cálcicos (gehlenita y diopsido), formados parcialmente con los productos de descomposición de los carbonatos y de silicatos previos. La Tabla 3.1-41 recoge todos los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica.

**Tabla 3.1-41.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra CG3

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
20 - 400	Dilatación	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
550 - 600	> Dilatación	Transición Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
750 - 900	Contracción	Descomposición	calcita

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

Los resultados de los ensayos tecnológicos del ladrillo CG3 (Tabla 3.1-42) indican alta resistencia a compresión, absorción de agua media y succión de agua baja. Por otro lado, el porcentaje de porosidad es relativamente alto y el diámetro medio de poro es pequeño.

**Tabla 3.1-42.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra CG3

CG3	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	304,4	82,23	19,4	0,05	1,6	33,3	0,09

### Determinación de la temperatura de cocción

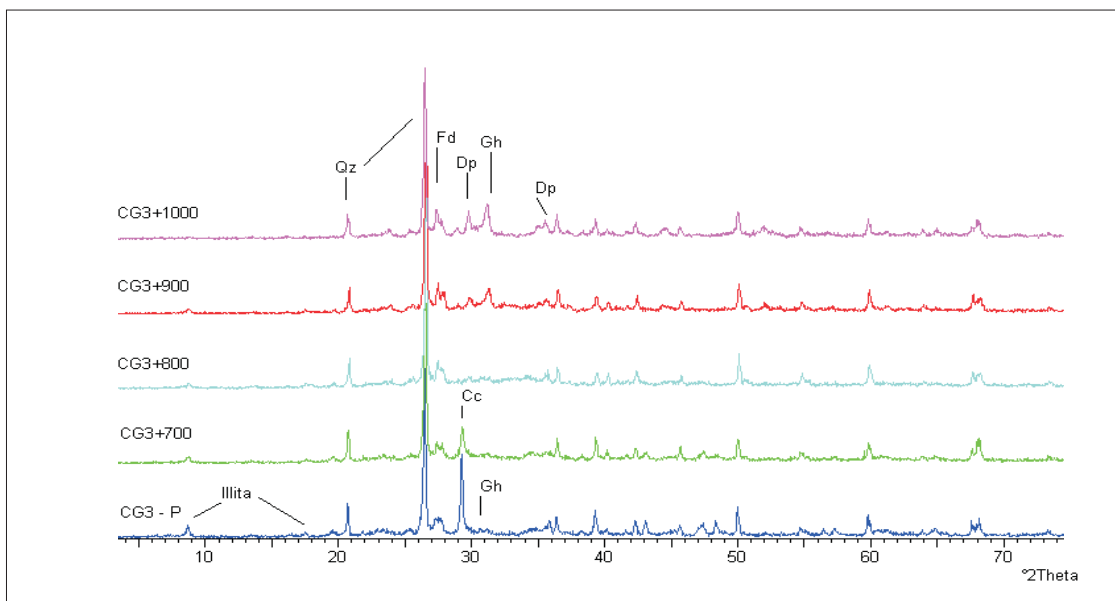
En los análisis de DRX se observa que la muestra sin recocer tiene illita, indicando que no se han sobrepasado 915°C. Por otro lado, el diopsido aparece sólo en los recocidos a partir de 900°C, esto sugiere una temperatura de cocción original inferior a 900°C. El hecho de que la calcita aparezca en abundante proporción junto con algo de gehlenita, indica que se han sobrepasado los 800°C, y que la temperatura de cocción es ligeramente superior a 800°C, ya que si hubiese sido mayor la calcita se hubiese descompuesto totalmente. Las curvas de análisis térmicos (Fig. 3.1-20) indican que la temperatura de descomposición de la calcita está por encima de 800°C, lo que implica que su grado de cristalinidad es bastante alto, y por tanto se le atribuye un origen primario. La Tabla 3.1-43 recoge los minerales y reacciones detectadas mediante DRX y ATD, de la muestra CG3 y sus recocidos.

**Tabla 3.1-43.** Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico CG3

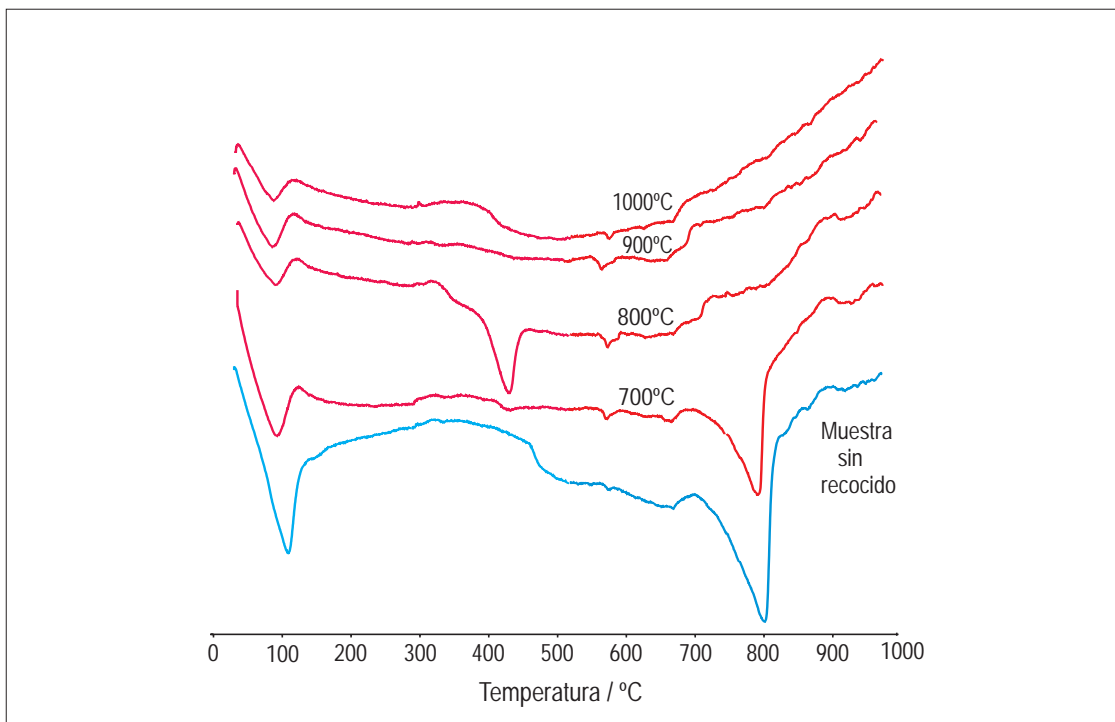
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra CG3 sin recocer	Qtz / Fs / Gh / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 577°C= Qtz END 807°C= Cal
700°	Qtz / Fs / Gh / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 577°C= Qtz END 796°C= Cal END 423°C= Ca(OH) <sub>2</sub>
800°	Qtz / Fs / Gh / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 572°C= Qtz END 429°C= Ca(OH) <sub>2</sub>
900°	Qtz / Fs / Gh / Ill / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 575°C= Qtz
1000°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 576°C= Qtz

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **Ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (*Referencias según Kretz, 1989*). **END**: Reacción Endotérmica

### DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra CG3



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de Cg3



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de Cg3

**Figura 3.1-20.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo Cg3.



## II. Muestra CG2

---

### Toma de muestras

La muestra CG2 también pertenece a los sótanos existentes bajo los jardines de la Casa Museo de El Greco. La extracción de todas las piezas que componen la muestra se ha realizado en un pequeño machón de ladrillos que conserva este muro junto a su extremo suroeste. Este muro está fabricado con hiladas simples de mampuestos irregulares y otra hilada de piedras más pequeñas colocadas sobre la anterior, enmarcadas por verdugadas simples de ladrillos colocados a tizón formando cajones corridos. La Fig. 3.1-21 recoge la fotografía del edificio, la zona de muestreo y la muestra de ladrillo.

En la coronación del muro existen sendos rebajes longitudinales sobre los dos paramentos que vienen a indicar su preparación para actuar como hombros de apoyo de bóvedas que parece que no llegaron a construirse. Este muro, junto con otro que hay paralelo a unos 4 m. al sureste, posiblemente, forma parte de una primera fase de aterrazamientos para construir las grandes casas palaciegas que en la Baja Edad Media ocuparon esta zona, y que, a su vez, sustituían a las pequeñas casas hispanomusulmanas que a duras penas se mantenían sobre la abrupta pendiente que presenta la topografía de este lugar.

Este tipo de aparejo se encuadra dentro de casi todo el siglo XIII y, aproximadamente, la primera mitad del XIV. Su periodo constructivo corresponde al Románico - Mudéjar.

## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra CG2



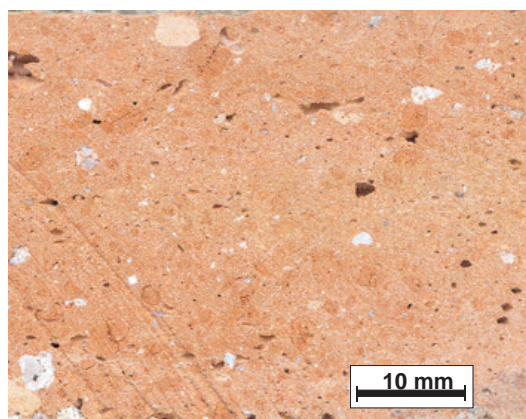
Casa del Greco



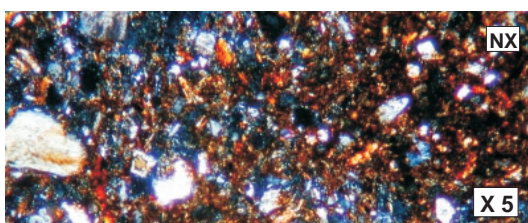
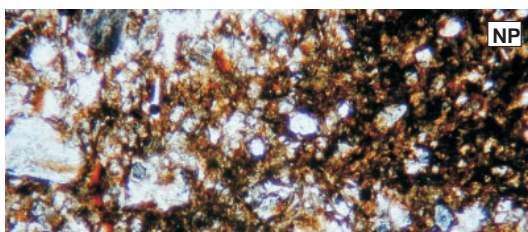
Toma de muestra



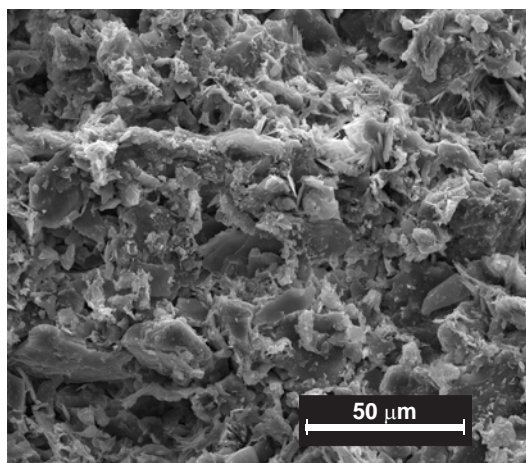
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

**Figura 3.1-21.** Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de CG2 (S.XIII-XIV)

### Descripción visual y control dimensional

Superficialmente el ladrillo tiene un aspecto desgastado y no presenta una coloración uniforme porque hay manchas superficiales y restos de mortero. La superficie es de color marrón claro con zonas marrones oscuras. Sus dimensiones son más pequeñas que las de los ladrillos caracterizados (Tabla 3.1-44).

En el corte transversal se observan pequeñas chamotas y minerales de tamaño medio y fino, incluidos en una matriz de color salmón osuro en algunas zonas y anaranjado en otras (Fig. 3.1-21). La muestra contiene criptoflorescencias en los poros internos del ladrillo y también porosidad cementada con calcita.

**Tabla 3.1-44.** Dimensiones y color del ladrillo histórico CG2

Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
CG2	273 ± 2	186 ± 2	31 ± 2	Y= 23,2 x= 0,4143 y= 0,3703	Salmón oscuro	Presencia de criptoflorescencias

### Microscopía óptica de polarización con luz transmitida

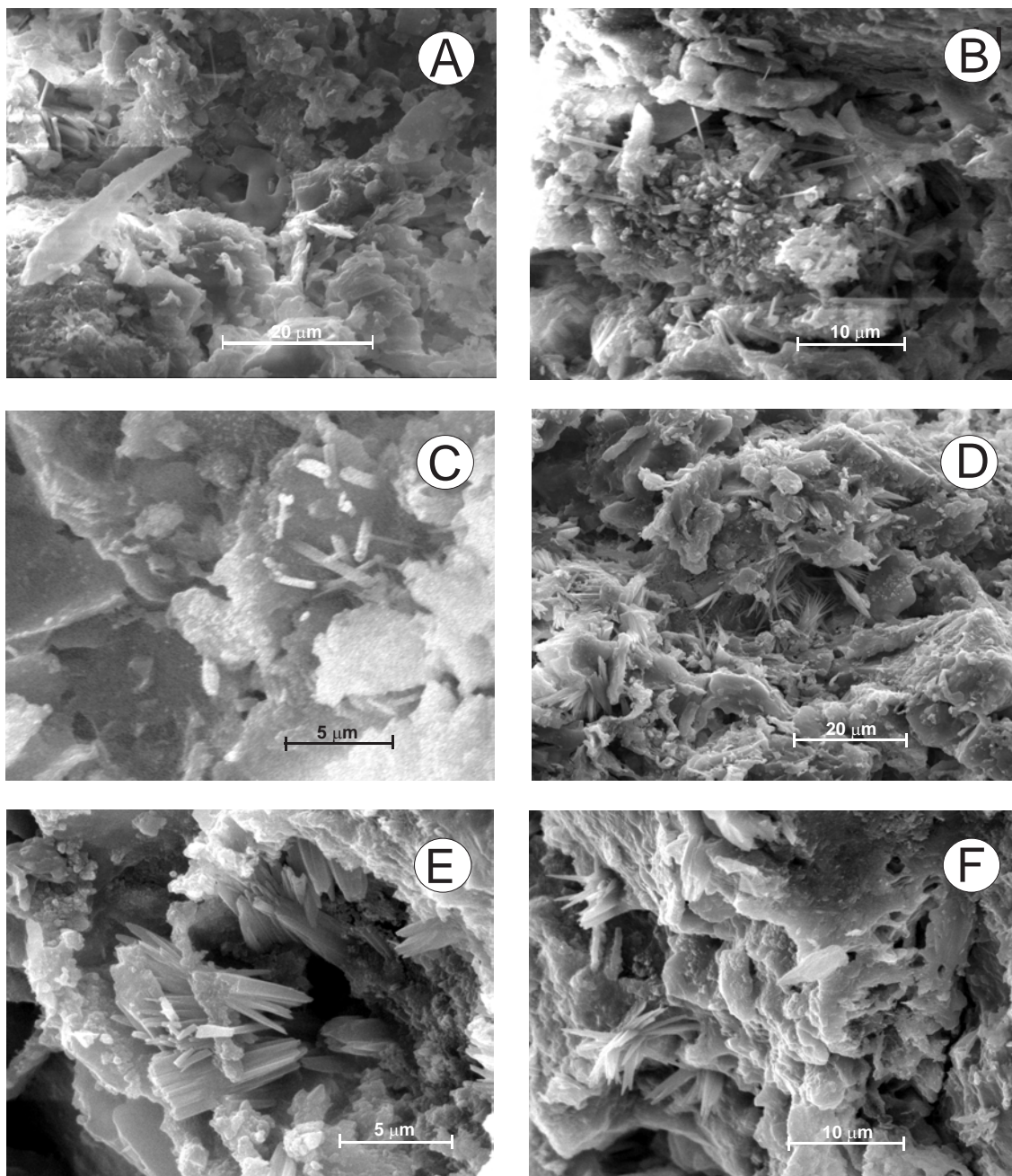
A diferencia de la muestra anterior el ladrillo CG2 contiene muchos más porfidoblastos heterogranulares subredondeados de cuarzo de grano medio y fino, y feldespatos de grano grueso (Fig. 3.1-21). También hay calcita relleno de poros y cristales alargados de moscovita englobados en la matriz marrón oscura con tonalidades rojizas, y con algunas zonas grisáceas que corresponden a restos de mortero. Se observa porosidad abierta y cerrada.

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La textura de la muestra presenta un aspecto rugoso, en la que los granos minerales no tienen un contacto nítido con la matriz. Por otro lado, hay porosidad de desgasificación e indicios de vitrificación. También se aprecian cristales aciculares de calcita secundaria (Fig. 3.1-21).



### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra CG2



**Figura 3.1-22.** (A) Cloruro sódico en la superficie del ladrillo; (B) Cristales de calcita secundaria en el interior del ladrillo; (C) Cristales de calcita con hábito tubular precipitados sobre la superficie de otro cristal calcáreo; (D) Cristales de calcita con hábito espinoso; (E) Cristales aciculares de calcita; (F) Procesos dedisolución, corrosión y precipitación de cristales de calcita.

Las huellas de alteración más relevantes de esta muestra son la cristalización de cloruro sódico en la superficie e interior del ladrillo, como se aprecia en el centro de la fotografía de la Fig. 3.1-22A. Además, también aparecen abundantes precipitaciones de calcita en el interior del ladrillo, en forma de aglomerados aciculares y cristales tubulares (Fig. 3.1-22B y 22C). También existen precipitados de cristales de calcita con hábito espicular dentro de los poros del ladrillo (Fig. 3.1-22D y 22E). En la figura 3.1-22F se observan procesos de disolución, corrosión y precipitación de cristales de calcita. La muestra contiene abundantes entramados de hifas de hongos.

### Difracción de rayos X (DRX)

El ladrillo histórico CG2 contiene cuarzo, minerales feldespáticos del grupo de las plagioclasas (anortita y albita), calcita, illita, y minerales formados durante la cocción, diopsido y gehlenita (Fig. 3.1-23). La Tabla 3.1-45 recoge los minerales identificados, así como los ángulos de difracción más importantes.

**Tabla 3.1-45.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico CG2

Ángulo de difracción (2 $\theta$ )	Mineral
9	illita
17,5	illita
21	cuarzo
26,6	cuarzo
27,4	anortita (Fto. Ca)
28	albita (Fto. Na)
29,3	calcita
29,9	diopsido
31,3	gehlenita

### Análisis térmico diferencial (ATD)

Los análisis térmicos de la muestra CG2 (Fig. 3.1-23) reflejan una primera deshidratación por reacción endotérmica antes de los 100°C. La siguiente reacción endotérmica a 578°C es de la transformación de Q $\alpha$  en Q $\beta$ . El pico endotérmico más importante que se observa en el ATD se debe a la descomposición de la calcita a 771,3°C.

La Tabla 3.1-46 indica las temperaturas a las que se han producido los mínimos de estas reacciones, los procesos que han tenido lugar durante las mismas y las especies minerales implicadas.

**Tabla 3.1-46.** Tipos de reacciones producidas en la muestra CG2 durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción		Mineral / Sustancia
85,3	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
576,3	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
771	Endotérmica	Descomposición	calcita
910,3	Exotérmica	cristalización	silicatos cálcicos

### **Análisis termogravimétrico (ATG)**

En la curva termogravimétrica del ladrillo CG2 aparecen cuatro pérdidas de peso importantes producidas durante el calentamiento de la muestra (Tabla 3.1-47 y Fig. 3.1-23). Las dos primeras pérdidas corresponden a procesos de deshidroxilación, y las dos últimas a descomposición de carbonatos. La pérdida total de peso es del 9,9%.

**Tabla 3.1-47.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra CG2 durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-555	filosilicatos	Deshidroxilación	4,0
555-685	filosilicatos	Deshidroxilación	1,1
685-775	calcita	Descarbonatación	4,2
775-1000	calcita	Descarbonatación	0,6
110-1000	TOTAL		9,9

### **Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La Tabla 3.1-48 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo CG2. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.



Tabla 3.1-48. Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico CG2

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra CG2
SiO <sub>2</sub>	53,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,4
CaO	12,7
MgO	3,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,79
K <sub>2</sub> O	3,34
Na <sub>2</sub> O	0,95
TiO <sub>2</sub>	0,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
MnO <sub>2</sub>	0,085
ZrO <sub>2</sub>	0,038
SO <sub>3</sub>	0,72
ZnO	0,010
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Rb <sub>2</sub> O	0,017
SrO	0,051
PbO	0,007
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,003
BaO	0,052
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
ThO <sub>2</sub>	0,003
Cl	0,53
Cu	-
Co	-
Tl	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	9,83

### Dilatometría

En la curva del análisis termodilatométrico (Fig. 3.1-23) se aprecia que a partir de 400°C hay una mayor dilatación de la muestra, con un aumento de la pendiente a partir de esta temperatura por pérdida de agua de cristalización. Otra gran dilatación

tiene lugar a 578°C atribuible a la transformación polimórfica del cuarzo. La Tabla 3.1-49 recoge los intervalos de temperatura con variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica.

En la curva no se aprecia la descomposición de los carbonatos presentes en la muestra, aunque si se observa un aumento en la pendiente de la curva a partir de 850°C relacionada con el aumento de fases de alta temperatura de tipo gehlenita y diopsido.

**Tabla 3.1-49.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra CG2

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
20 - 400	Dilatación	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
550 - 600	> Dilatación	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
775 - 900	< Dilatación	Descomposición	calcita

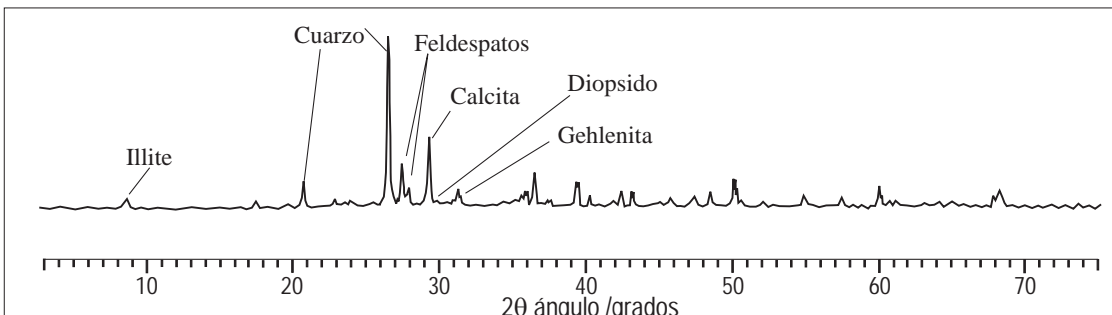
### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

La resistencia a compresión de la muestra CG2 es muy elevada, su absorción es alta y la succión baja. El porcentaje de porosidad es medio y el diámetro medio de poro es bastante bajo. La Tabla 3.1-50 recoge los resultados obtenidos en estos ensayos.

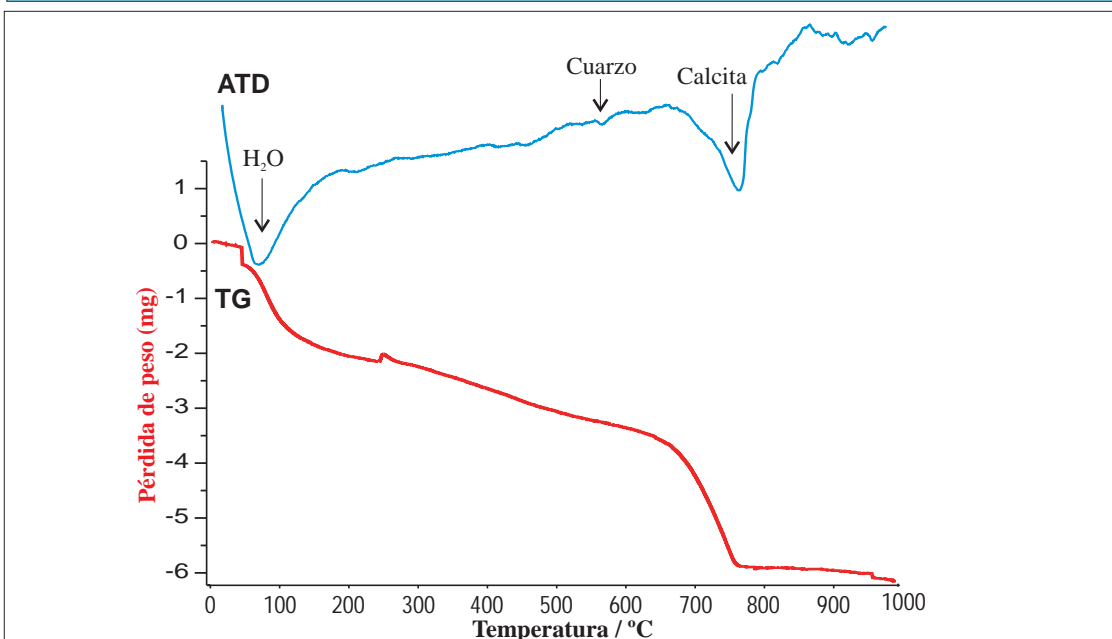
**Tabla 3.1-50.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra CG2

CG2	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	386,9	49,04	20,5	0,08	1,5	32,1	0,04

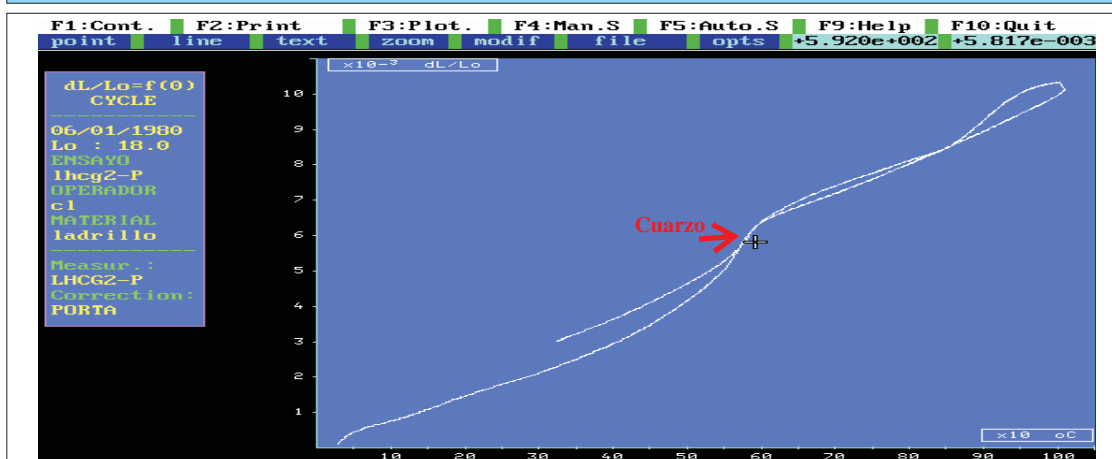
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL Y TECNOLÓGICA de Muestra CG2



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL



### ANÁLISIS DILATOMÉTRICO

**Figura 3.1-23.** Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo Cg2

### Determinación de la temperatura de cocción

Esta muestra tiene una composición parecida al ladrillo CG1, pero con la diferencia de que CG2 tiene illita en la probeta sin recocer, que indica que no se sobrepasó la temperatura de 915°C en la cocción original. La calcita presente es de origen secundario, ya que su descomposición se produce a 771°C.

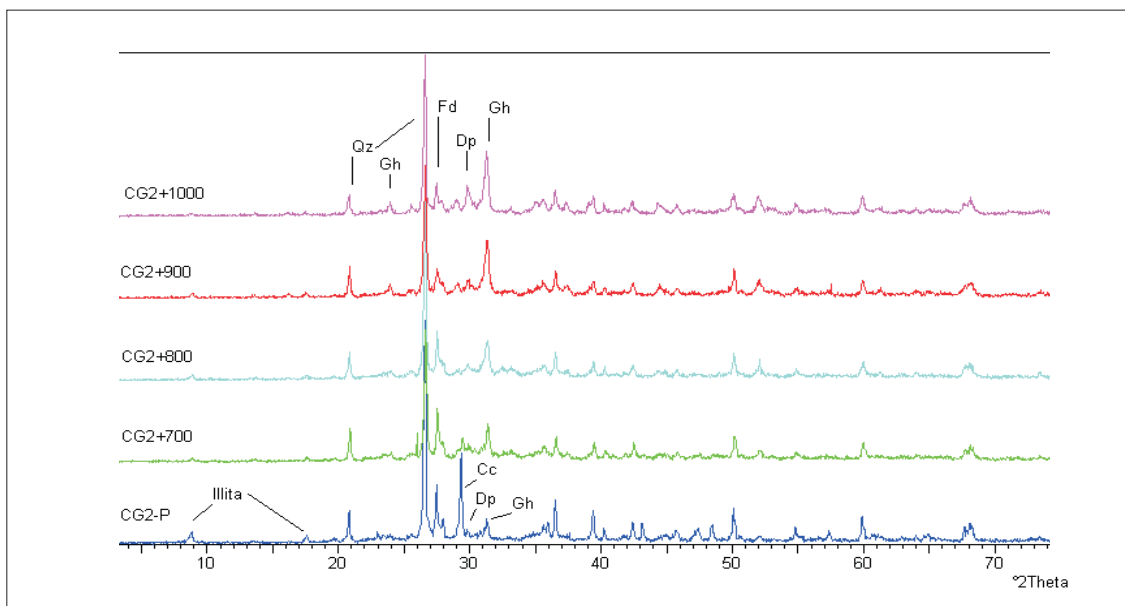
Se puede asignar una temperatura de cocción de alrededor de 900°C, porque la muestra contiene diopsido. Todas las curvas de ATD a partir del recocido a 800°C son muy similares entre sí (Fig. 3.1-24). La Tabla 3.1-51 recoge los minerales y reacciones detectadas mediante DRX y ATD, de la muestra CG2 y sus recocidos.

**Tabla 3.1-51.** Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico CG2

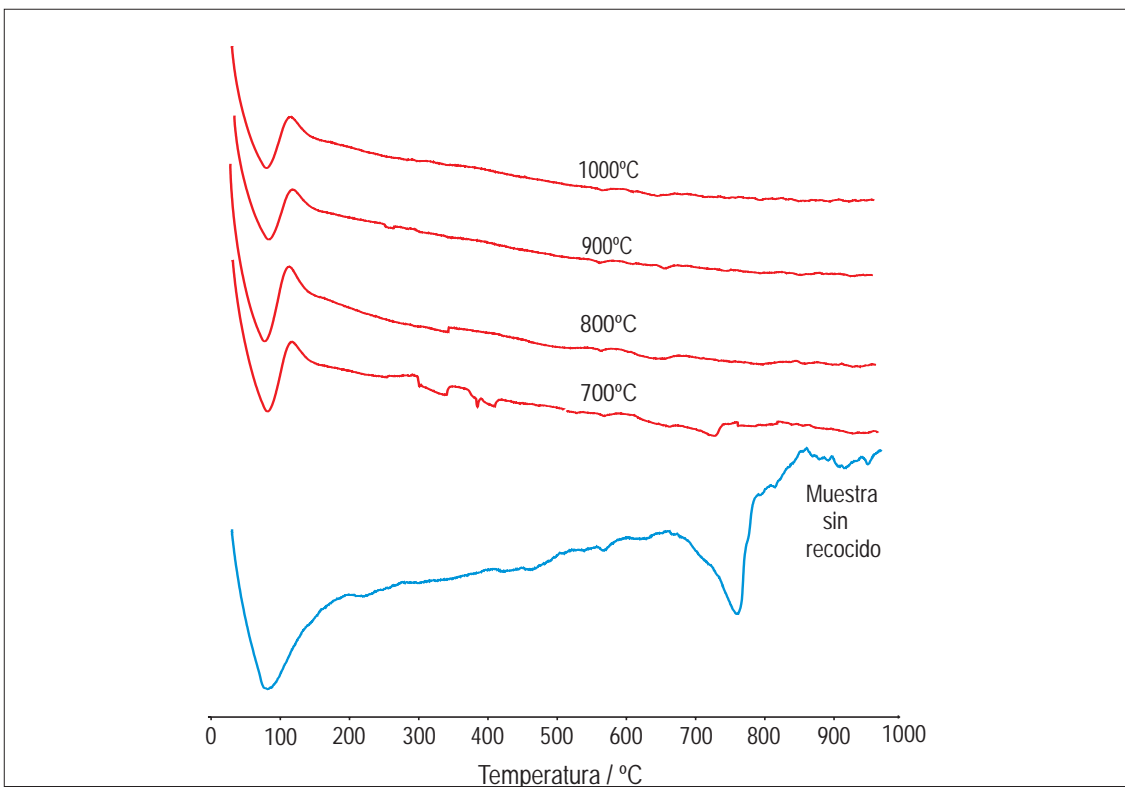
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra CG2 sin recocer	Qtz / Fs / Gh / Di / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 576°C= Qtz END 770°C= Cal
700°	Qtz / Fs / Gh / Di / Cal / Ill / Ca(OH) <sub>2</sub>	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 575°C= Qtz END 750°C= Cal END 400°C= Ca(OH) <sub>2</sub>
800°	Qtz / Fs / Gh / Di / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 574°C= Qtz
900°	Qtz / Fs / Gh / Di / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 573°C= Qtz
1000°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 577°C= Qtz

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (*Referencias según Kretz, 1989*). **END**: Reacción Endotérmica

## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra CG2



## ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de Cg2



## ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de Cg2

**Figura 3.1-24.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo Cg2.

### III. Muestra CG1

---

#### Toma de muestras

La muestra CG1 corresponde a los ladrillos de una de las verdugadas que enmarcan los cajones de mampostería. Se han despreciado los que se encontraban formando esquina por tener sospechas de que ésta se haya construido en una época posterior a la que se levantó el resto del muro.

El ladrillo CG1 también procede de los sótanos existentes bajo los jardines de la Casa - Museo de El Greco. Se trata de la parte inferior de un muro fabricado con aparejo de hiladas simples de mampostería enmarcadas arriba y abajo por sendas verdugadas simples de ladrillos colocados a tizón, trabados con barro, formando cajones corridos a lo largo de todo el paramento (Fig. 3.1-25).

El paramento noroeste se encuentra enlucido con una capa de mortero de cal, pintada de rojo, en tanto que el sureste (del que se ha extraído la muestra) sólo conserva parte de un enfoscado en la parte superior, y el resto deja a la vista todos los elementos que componen el aparejo.

La muestra pertenece a los siglos X al XII. Este aparejo con el que se ha fabricado el muro, es con el que están construidas la mayor parte de las edificaciones que se conocen en Toledo atribuidos al período de denominación islámica, califal y taifa, y de, aproximadamente los cien primeros años tras la reconquista de los cristianos. Este muro formaba parte de una pequeña habitación de lo que debió ser una casa humilde del Toledo hispano – musulmán.



## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra CG1



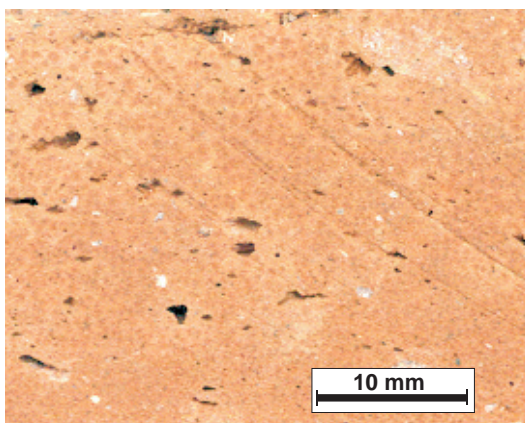
CASA DEL GRECO



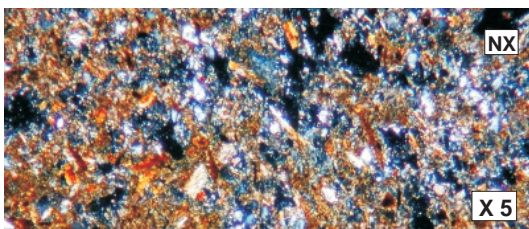
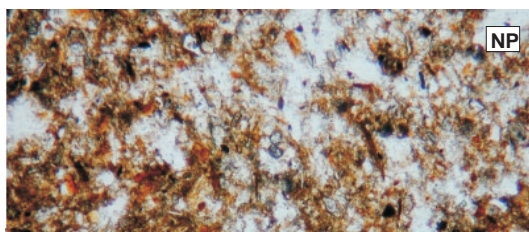
Toma de muestra



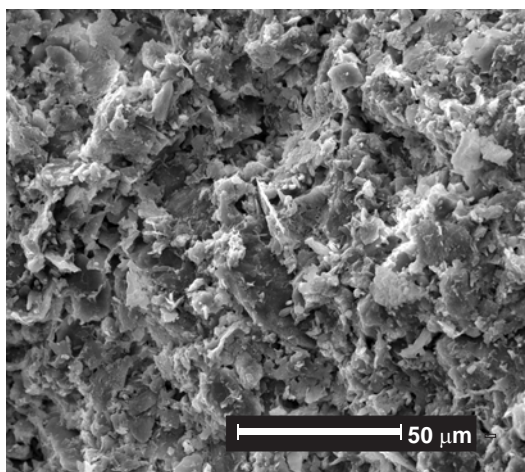
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

Figura 3.1-25. Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de Cg1 (S.X-XII)

### Descripción visual y control dimensional

En el caso de CG1 no se ha podido conseguir una muestra de ladrillo completo, por lo que se desconocen las dimensiones de la soga o largo. La superficie de esta muestra contiene manchas ennegrecidas en algunas zonas, y en otras presenta un aspecto terroso, ya que se encontraba trabada con barro.

El corte transversal del ladrillo muestra un punteado marrón oscuro de cristalizaciones salinas (Fig. 3.1-25). La matriz tiene un color marrón anaranjado y apenas tiene granos detríticos, tan solo algunos de tamaño fino y algún grano aislado y de tamaño algo más grueso. Por otro lado, contiene algún macroporo, bastantes mesoporos y abundantes microporos, cementados y sin cementar. La Tabla 3.1-52 indica sus dimensiones, así como los índices CIE de color.

**Tabla 3.1-52.** Dimensiones y color del ladrillo histórico CG1

Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
CG1	-	194 ± 1	44 ± 1	Y= 18,9 x= 0,4168 y= 0,3755	Marrón rojizo	Presenta un punteado de cristalización de sales

### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida

Lo más característico de la muestra CG1 es la porosidad abierta que presenta. Predomina la matriz frente a los porfiroblastos heterogranulares angulosos y subredondeados de cuarzo de grano medio, y tabulares de feldespato de grano grueso (Fig.3.1-25). Por otro lado, contiene abundante biotita y moscovita englobadas en la matriz, originalmente formada por filosilicatos y carbonatos, de colores pardos anaranjados y marrones claros con zonas más oscuras que indican indicios de vitrificación, apuntando hacia una temperatura de cocción media - alta.

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Lo más característico de la muestra CG1 es la presencia de grietas en toda la superficie. También tiene algo de porosidad de desgasificación por la descomposición de carbonatos. La textura es rugosa, aunque homogénea, y los granos minerales, de cuarzo, feldespato y micas, tienen un contacto difuso entre los mismos y la matriz (Fig. 3.1-25)

La muestra CG1 presenta abundantes huellas de alteración físico -química como corrosiones y disoluciones, producidas principalmente sobre cristales de feldespato (Fig. 3.1-26B). Otra alteración importante son las grietas en la superficie del ladrillo (Fig. 3.1-26A). También hay abundantes precipitaciones de cloruro sódico (Fig. 3.1-26C). Se han observado esférulas de calcita sobre la superficie del ladrillo, con una morfología que recuerda a un alga en división (Fig. 3.1-26D). También hay cristalizaciones de calcita secundaria con hábito prismático.

### Difracción de rayos X (DRX)

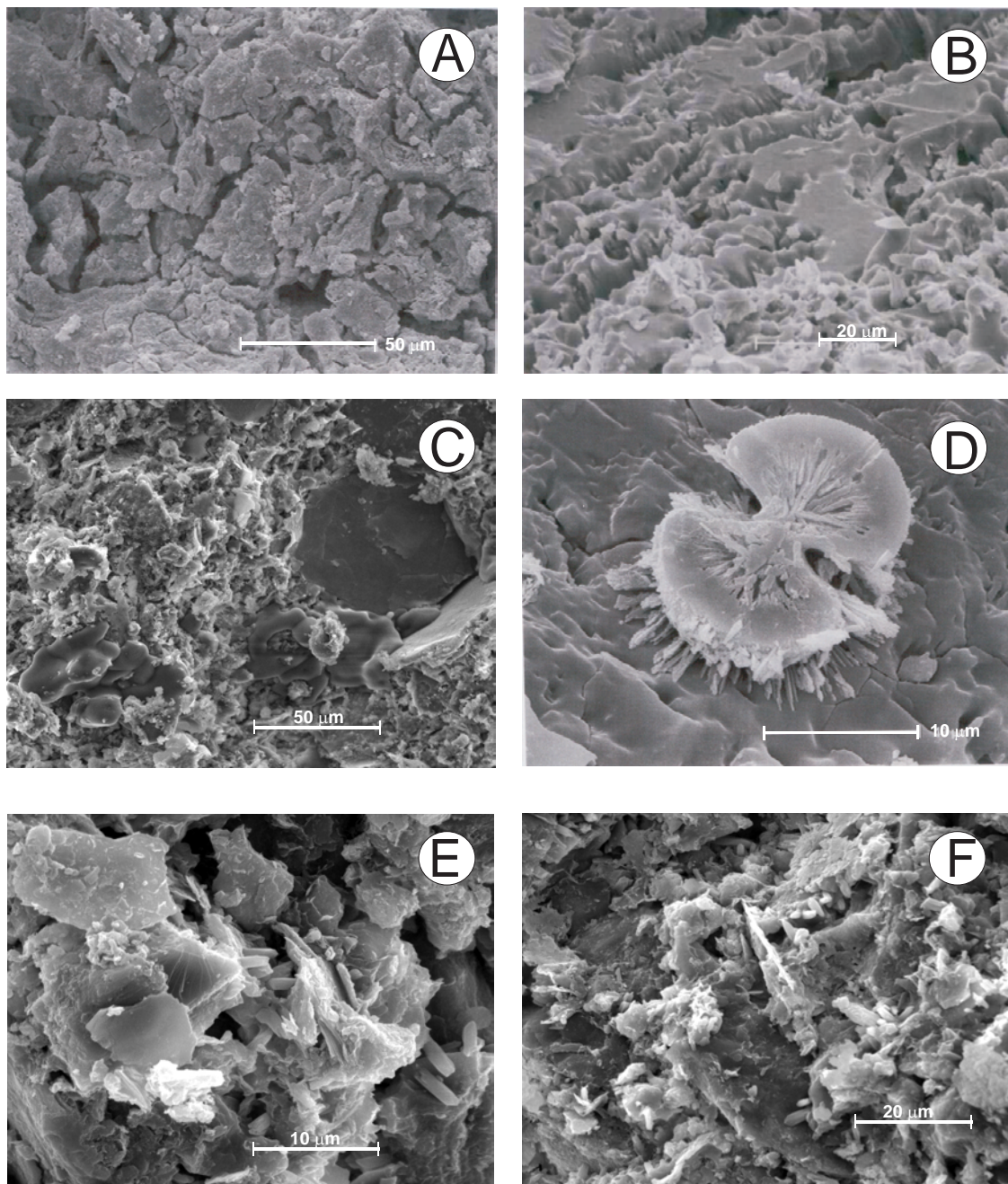
La muestra CG1 contiene cuarzo, minerales feldespáticos del grupo de las plagioclasas, calcita, diopsido y gehlenita (Fig. 3.1-27). La Tabla 3.1-53 indica los ángulos de difracción en los que se han detectado los minerales presentes en la muestra.

**Tabla 3.1-53.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico CG1

Ángulo de difracción (2θ)	Mineral
20,9	cuarzo
24,7	gehlenita
26,6	cuarzo
27,2	anortita (Fto. Ca)
28	albita (Fto. Na)
29,4	calcita
29,9	diopsido
31,1	gehlenita



### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra CG1



**Figura 3.1-26.** (A) Grietas en la superficie del ladrillo; (B) Cristales de feldspatos corroídos en la superficie; (C) Precipitación de cloruro sódico en contacto con cristales de feldespato potásico; (D) Esférula de calcita diseccionada en la superficie del ladrillo; (E) Micas y cristales secundarios de calcita; (F) Precipitación de cristales de calcita.

### Análisis térmico diferencial (ATD)

Los análisis térmicos de la muestra CG1 (Fig. 3.1-27) reflejan deshidratación por la reacción endotérmica antes de 100°C. Existe un pequeño efecto endotérmico de transformación polimórfica del cuarzo a 575°C. La mayor reacción endotérmica que experimenta la muestra al ser sometida a calentamiento es por la descomposición de calcita, con un mínimo a 755,7°C. La Tabla 3.1-54 indica las temperaturas a las que se han producido los mínimos de estas reacciones, los procesos que han tenido lugar durante las mismas y las especies minerales implicadas.

**Tabla 3.1-54.** Tipos de reacciones producidas en la muestra CG1 durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción	Mineral / Sustancia
78,9	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)
573,4	Endotérmica	Transición $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$
755	Endotérmica	Descomposición
		H <sub>2</sub> O
		cuarzo
		calcita

### Análisis termogravimétrico (ATG)

La curva termogravimétrica del ladrillo CG1 muestra tres inflexiones importantes que se corresponden con tres pérdidas de peso al calentar la muestra hasta 1000°C (Tabla 3.1-55 y Fig. 3.1-27). La primera pérdida corresponde a procesos de deshidroxilación, y las dos últimas a la descomposición de los carbonatos. La pérdida total de peso es del 6,5%.

**Tabla 3.1-55.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra CG1 durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-660	Filosilicatos	Deshidroxilación	3,0
660-760	calcita	Descarbonatación	2,9
760-1000	calcita	Descarbonatación	0,6
110-1000	TOTAL		6,5

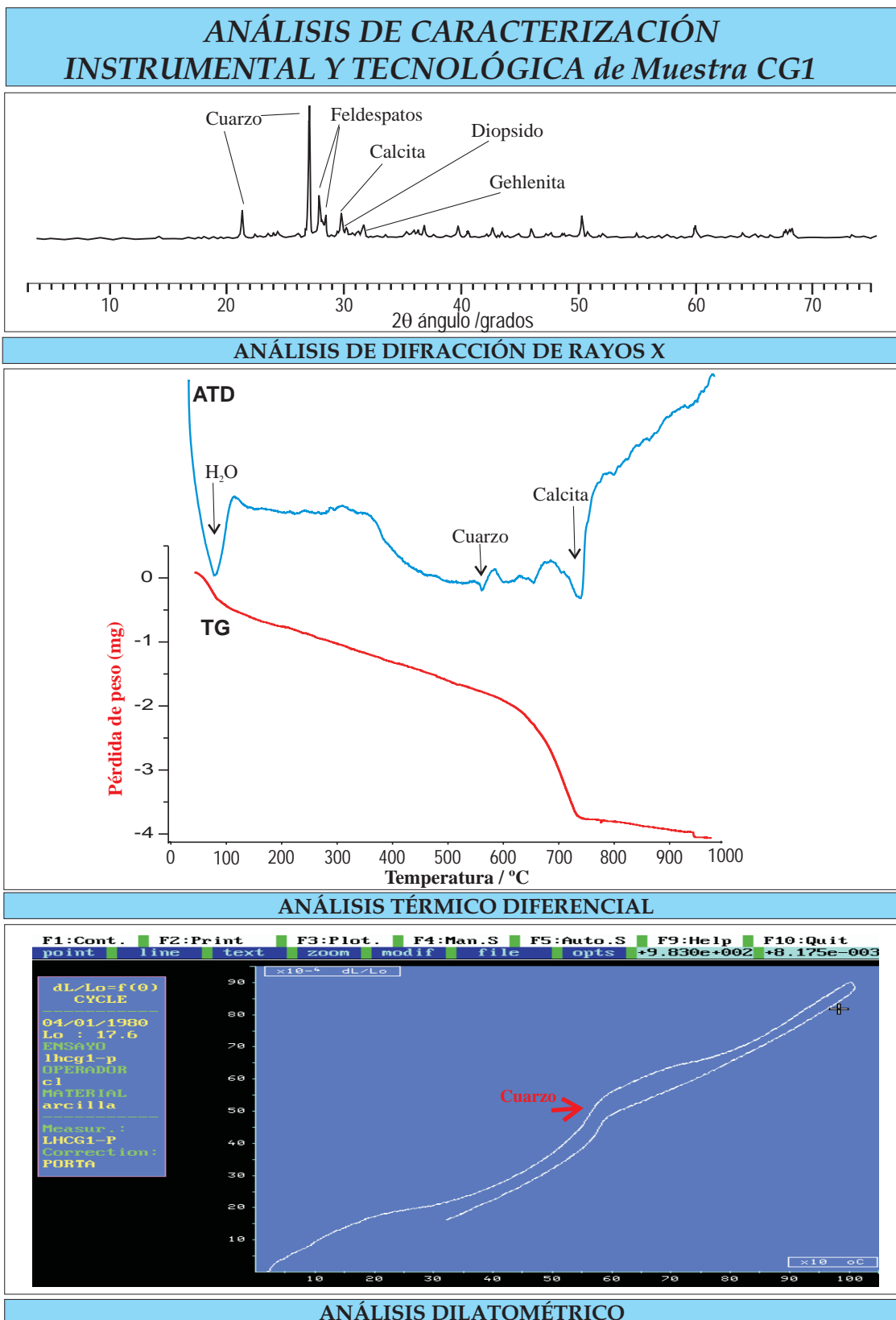


Figura 3.1-27. Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo CG1



**Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La Tabla 3.1-56 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo CG1. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-56.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico CG1

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra CG1
SiO <sub>2</sub>	58,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,3
CaO	11,8
MgO	2,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,52
K <sub>2</sub> O	3,52
Na <sub>2</sub> O	1,0
TiO <sub>2</sub>	0,64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,008
MnO <sub>2</sub>	0,072
ZrO <sub>2</sub>	0,044
SO <sub>3</sub>	0,39
ZnO	0,01
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003
Rb <sub>2</sub> O	0,022
SrO	0,044
PbO	0,007
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,007
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002
BaO	0,048
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,044
ThO <sub>2</sub>	-
Cl	0,34
Cu	-
Co	-
Tl	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	6,33

### Dilatometría

Aunque la dilatación de CG1 tiene lugar de forma progresiva, la curva dilatométrica a partir de 350°C muestra una mayor dilatación, debido a la pérdida de agua de cristalización, producida entre 200–350°C. Otra dilatación algo más acusada, se manifiesta a 575°C por la transformación de  $Q_\alpha$  en  $Q_\beta$  (Fig.3.1-27).

En el análisis dilatométrico no se aprecia la descomposición de los carbonatos, pero sí se observa un incremento en la pendiente de la curva por encima de 800°C, acusándose algo más a partir de 900°C, lo que puede relacionarse con el aumento de fases de alta temperatura de tipo gehlenita y diopsido, formadas a partir de la descomposición de la calcita junto con aportes de aluminosilicatos. La Tabla 3.1-57 recoge todos los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica.

**Tabla 3.1-57.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra CG1

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
20 - 200	Dilatación	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)	H <sub>2</sub> O
400 - 550	> Dilatación	Deshidroxilación	grupos OH
550 - 600	> Dilatación	Transición $Q_\alpha \rightarrow Q_\beta$	cuarzo
700 - 800	< Dilatación	Descomposición calcita	calcita

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

Los resultados de los ensayos tecnológicos indican que la muestra CG1 tiene un porcentaje de porosidad muy alto y una resistencia a compresión bastante baja en relación con el resto de las muestras. Por el contrario, la absorción y succión de agua presentan valores muy bajos. La Tabla 3.1-58 recoge los resultados obtenidos en estos ensayos.

**Tabla 3.1-58.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra CG1

CG1	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	218,5	82,23	16,8	0,11	1,6	44,4	0,40

### Determinación de la temperatura de cocción

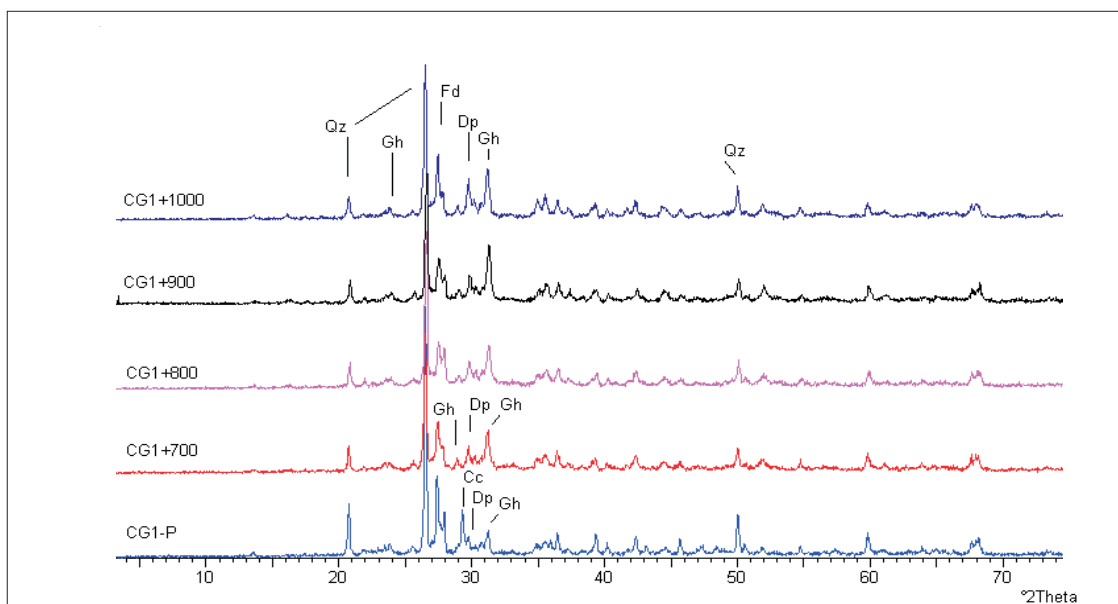
Los difractogramas de rayos X de CG1 sin recocer muestran diopsido y gehlenita, pero no illita, por lo que se asigna una temperatura de cocción por encima de la correspondiente a la descomposición de la illita. La calcita presente corresponde a calcita secundaria, puesto que en la curva de ATD se observa que descompone a 755°C. Las curvas de los análisis térmicos muestran en general gran similitud para todos los recocidos (Fig. 3.1-28). La Tabla 3.1-59 recoge los minerales y reacciones detectadas mediante DRX y ATD, de la muestra CG1 y sus recocidos.

**Tabla 3.1-59.** Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico CG1

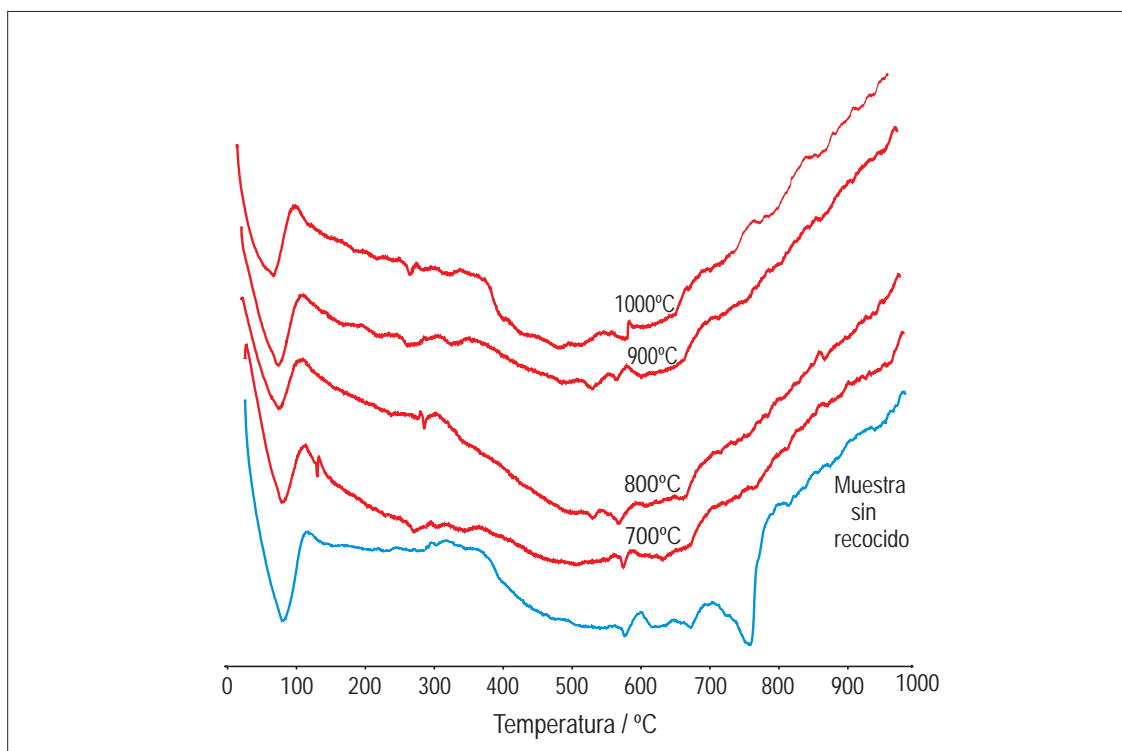
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra CG1 sin recocer	Qtz / Fs / Gh / Di / Cal	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 574°C= Qtz END 756°C= Cal
700°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 276=crisobalita END 571°C= Qtz
800°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 287=crisobalita END 573°C= Qtz
900°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 273=crisobalita END 573°C= Qtz
1000°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 277=crisobalita END 574°C= Qtz

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (Referencias según Kretz, 1989). **END**: Reacción Endotérmica

## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra CG1



## ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de Cg1



## ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de Cg1

**Figura 3.1-28.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo Cg1.

### 3.1.6. Corralillo de San Miguel: Muestra COR

#### Toma de muestras

La muestra COR corresponde al edificio de la Casa de la Parra (Corralillo de San Miguel), situado en C/ Cobertizo de San Miguel, 9 / Plaza de San Miguel, 6. La fábrica del edificio posee una tipología constructiva que recuerda mucho a los paramentos islámicos de mampostería encintada, pero tiene la particularidad de que sus hiladas están realizadas con adobes. La estructura soporte ofrece una uniformidad constructiva, sin posteriores transformaciones sustanciales.

Los ladrillos se disponían “a tizón”, en verdugadas corridas, paralelas entre sí y equidistantes a 38 cm; los espacios entre estas verdugadas quedan ocupados por una triple hilada de adobes, también dispuestos mayoritariamente “a tizón”, separados en las llagas por fragmentos de ladrillos dispuestos perpendicularmente.

El aglomerante de la fábrica es barro, al exterior quedaban restos de un enlucido con mortero de cal, al interior, en algún punto, se detectó la presencia de un revestimiento de preparación realizado con limo anaranjado.

Las muestras recogidas formaban parte del paramento exterior de uno de los muros perimetrales del edificio (Fig. 3.1-29), concretamente del ubicado en su extremo noroeste. Dentro de este muro, formaban parte de su zona media (equivalente a la planta primera), siendo de tapial la superior.

Los paralelos que se conocen de este tipo de aparejo remiten a construcciones existentes con anterioridad a finales del siglo XV (así, el caso del existente en callejón del Vicario 15, o callejón de San Pedro 18, datación que coincidiría, en este caso, con su proximidad a una estructura islámica – mudéjar de mediados del siglo XIV, pudiéndose datar en torno al tránsito de los siglos XIII al XIV. Esta misma adscripción (islámico – mudéjar, hacia los siglos XIII al XIV) es la que se ofrece para esta estructura.



## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra COR



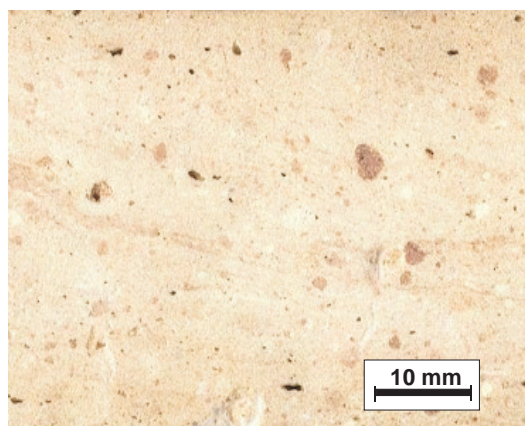
Casa Corralillo de San Miguel



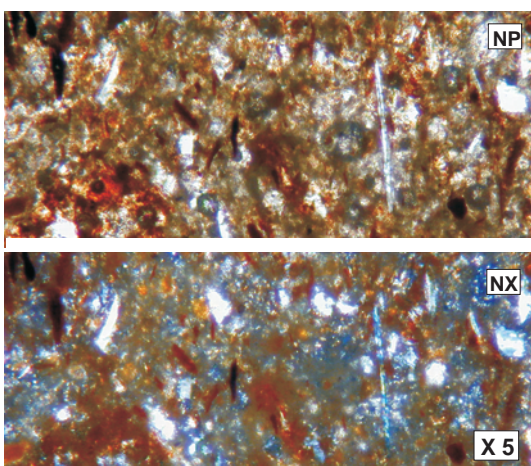
Toma de muestra



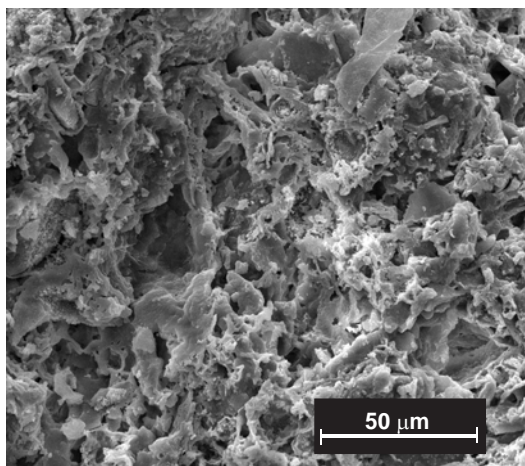
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

**Figura 3.1-29.** Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de COR (S.XIII-XIV)



Se trata de un muro de carga y medianero, de construcción islámica – mudéjar, realizado con una fábrica de adobes dispuestos “a tizón” que se regularizan sistemáticamente con una verdugada de ladrillos. Alguno de los adobes se dispone “a sogá”, generando, en estos casos, una doble hoja constructiva. El material está trabado con barro, enlucido al exterior con mortero de cal. Los ladrillos son macizos de tipología islámica – mudéjar.

### Descripción visual y control dimensional

La muestra COR en superficie presenta un color uniforme con una tonalidad beige algo rosáceo por zonas. No se aprecian grietas ni fisuras y aparentemente se conserva en buen estado. El ladrillo tiene pequeñas dimensiones en relación con las otras muestras analizadas (Tabla 3.1-60).

En el corte transversal de la muestra se observan flujos de vitrificación y chamotas de diversos tamaños y con una tonalidad marrón y rojiza (Fig. 3.1-29).

**Tabla 3.1-60.** Dimensiones y color del ladrillo histórico COR

Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
COR	275 ± 1	188 ± 2	35 ± 2	Y= 27,8 x= 0,3848 y= 0,3716	Beige- crema	Presencia de chamotas rojas Flujos de vitrificación

### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida

Esta lámina presenta algunos porfidoblastos de tamaño medio y fino, de cuarzo. También aparecen algunos cristales con límites irregulares y difusos que parecen formar parte de la matriz, distinguiéndose de ésta por sus colores grises azulados, que pueden corresponder a diopsido y gehlenita cristalizados durante la cocción, a partir de calcita y dolomita que originalmente tenía la arcilla con la que se fabricó el ladrillo. También se observa algún escaso cristal alargado de moscovita de gran tamaño, y los abundantes cristales alargados de color marrón corresponden a biotitas (Fig. 3.1-29).

Todos estos cristales están englobados en una matriz vítrea, de colores marrones rojizos y marrones verdosos muy oscuros, lo que indica que la muestra ha alcanzado una elevada temperatura de cocción. No se observa apenas porosidad en la muestra.

#### **Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

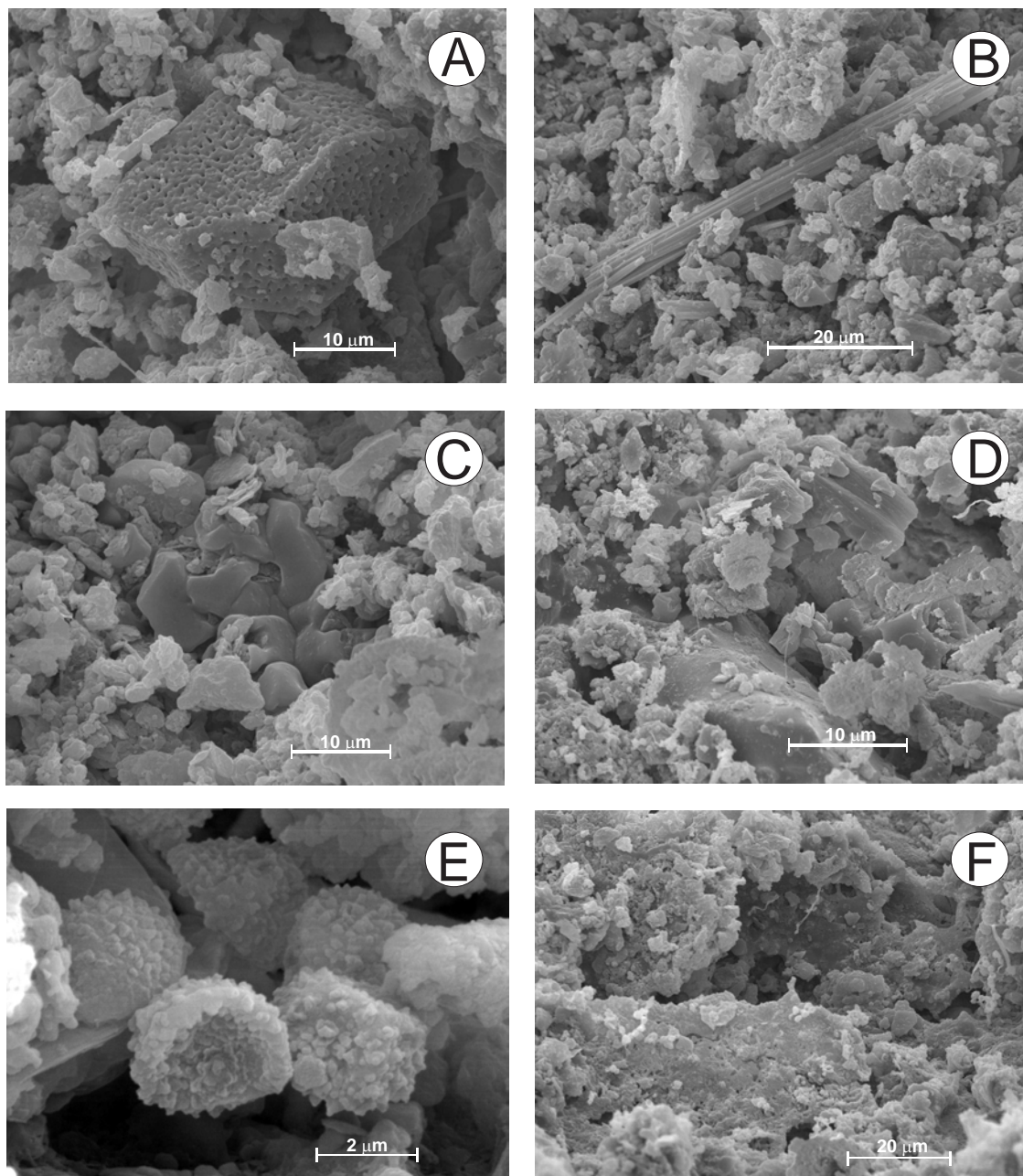
La muestra COR presenta una textura granulada y rugosa, de aspecto algo cavernoso, en la que se aprecia fusión entre los granos, lo que indica una temperatura de cocción elevada. Sobre la superficie aparecen restos de mortero y re-cristalizaciones minerales (Fig.3.1-29).

Esta muestra ha estado expuesta a condiciones sub-aéreas en la fachada de un edificio, y aunque durante bastante tiempo ha estado cubierta por mortero, también ha tenido zonas en las que el mortero ha sido eliminado por el paso del tiempo quedando al descubierto la superficie del ladrillo. La muestra contiene abundantes huellas de alteración de tipo físico-químico, como corrosiones (ver Fig. 3.1-30A, con un cristal de calcita con pozos de corrosión cubierto de depósitos de calcita secundaria). La muestra COR también tiene re-cristalizaciones en la superficie, como precipitación de cristales de aragonito, cloruro sódico o yeso (Fig. 3.1-30B, C y D, respectivamente). Por otro lado, se observan huellas de alteración biológica, como esporas y hongos tapizando la superficie del ladrillo (Fig. 3.1-30E y 30F).

#### **Difracción de rayos X (DRX)**

La muestra contiene cuarzo, plagioclasas anortíticas y albiticas, gehlenita, diopsido y, wollastonita, estas dos últimas fases formadas a elevadas temperaturas de cocción, por encima de 900°C (Fig. 3.1-31). La Tabla 3.1-61 recoge los minerales identificados, así como sus ángulos de difracción.

### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra COR



**Figura 3.1-30.** (A) Cristal de calcita con pozos de corrosión rodeado de depósitos de calcita secundaria en superficie del ladrillo; (B) Cristal de aragonito; (C) Cloruro sódico; (D) Precipitación de cristales de yeso; (E) Esporas de hongos y (F) Hongo, sobre la superficie del ladrillo.

**Tabla 3.1-61.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico COR

Ángulo de difracción (2θ)	Mineral
26,6	cuarzo
27,4	anortita (Fto. Ca)
28,1	albita (Fto. Na)
30	diopsido
36	diopsido
44,6	wollastonita
46	gehlenita
52	gehlenita

**Análisis térmico diferencial (ATD)**

En los análisis térmicos de la muestra COR (Fig. 3.1-31) se observa deshidratación por la pérdida de agua de absorción (reacción endotérmica antes de 100°C). La existencia de cuarzo se detecta por un pequeño efecto endotérmico alrededor de 300°C que corresponde a cristobalita, y a 574°C por su transformación polimórfica. Se observa otra reacción endotérmica entre 788°C y 837°C, que corresponde a la presencia de aluminosilicatos cálcicos, cuya descomposición se produce en dos etapas. La Tabla 3.1-62 indica las temperaturas a las que se han producido las reacciones, y las especies minerales implicadas.

**Tabla 3.1-62.** Tipos de reacciones producidas en la muestra COR durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción		Mineral / Sustancia
77,8	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)	H <sub>2</sub> O
303,7	Endotérmica	Transición Cr <sub>α</sub> → Cr <sub>β</sub>	cristobalita
574	Endotérmica	Transición Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
788-837	Endotérmica	Descomposición	silicatos cálcicos

**Análisis termogravimétrico (ATG)**

La curva termogravimétrica del ladrillo COR muestra tres pérdidas importantes de peso (Tabla 3.1-63 y Fig. 3.1-31). Las primeras pérdidas corresponden a procesos de

deshidroxilación, y las dos últimas a la descomposición de los carbonatos de origen secundario. La pérdida total de peso es del 3,4%.

**Tabla 3.1-63.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra COR durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-602	filosilicatos	Deshidroxilación	2,1
602-700	calcita	Deshidroxilación	0,9
700-1000	calcita	Descarbonatación	0,4
110-1000	TOTAL		3,4

### Fluorescencia de rayos X (FRX)

La Tabla 3.1-64 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo COR. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-64.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico COR

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra COR
SiO <sub>2</sub>	51,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,5
CaO	16,6
MgO	3,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,65
K <sub>2</sub> O	2,95
Na <sub>2</sub> O	1,08
TiO <sub>2</sub>	0,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
MnO <sub>2</sub>	0,089
ZrO <sub>2</sub>	0,032
SO <sub>3</sub>	0,2
ZnO	0,012
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
Rb <sub>2</sub> O	0,021
SrO	0,043
PbO	0,007
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra COR
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,004
BaO	0,056
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,041
ThO <sub>2</sub>	-
Cl	0,28
Cu	-
Co	-
Tl	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	3,46

### Dilatometría

En la curva dilatométrica se aprecia una gran contracción en el intervalo 200º-300ºC, que se corresponde con la presencia de cristobalita en la muestra COR (Fig. 3.1-31).

El cuarzo en la muestra se infiere por una mayor dilatación a 574ºC, que corresponde a la transformación de Q<sub>α</sub> en Q<sub>β</sub>. No se observan carbonatos, puesto que no hay contracción cerca de su temperatura de descomposición, entre 700º y 900ºC. La Tabla 3.1-65 recoge todos los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica.

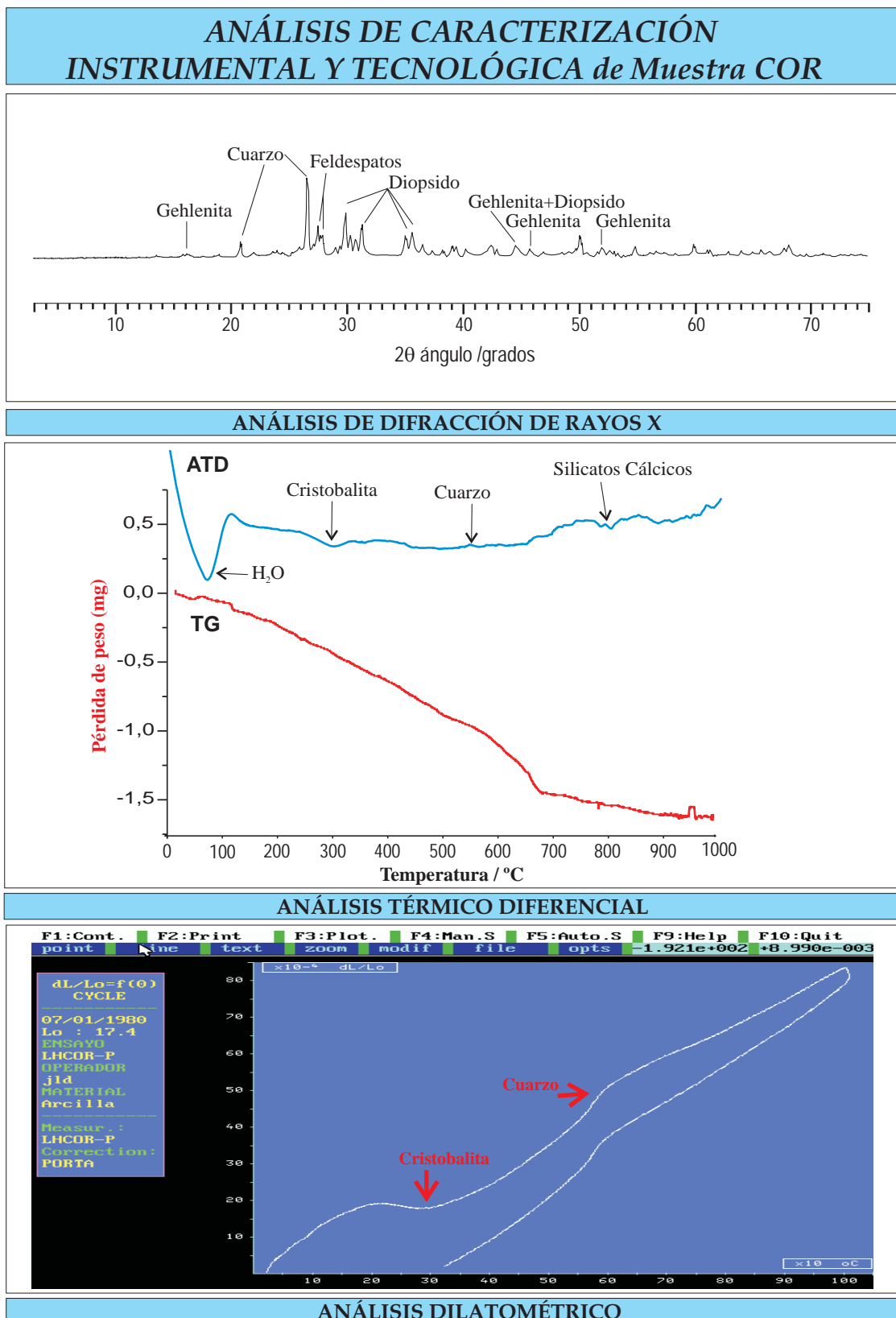
**Tabla 3.1-65.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra COR

Temperatura (ºC)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
20 - 210	Dilatación	deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
210 - 300	Contracción	cristobalita	cristobalita
573 - 600	> Dilatación	paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

En los resultados de los ensayos tecnológicos de la muestra COR se obtienen valores bastantes altos de resistencia a compresión, absorción de agua, porcentaje de porosidad y diámetro medio de poro. La Tabla 3.1-66 recoge estos valores.





**Figura 3.1-31.** Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo COR

Tabla 3.1-66. Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra COR

COR	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	337,1	94,49	22,0	0,18	1,5	43,1	0,61

### Determinación de la temperatura de cocción

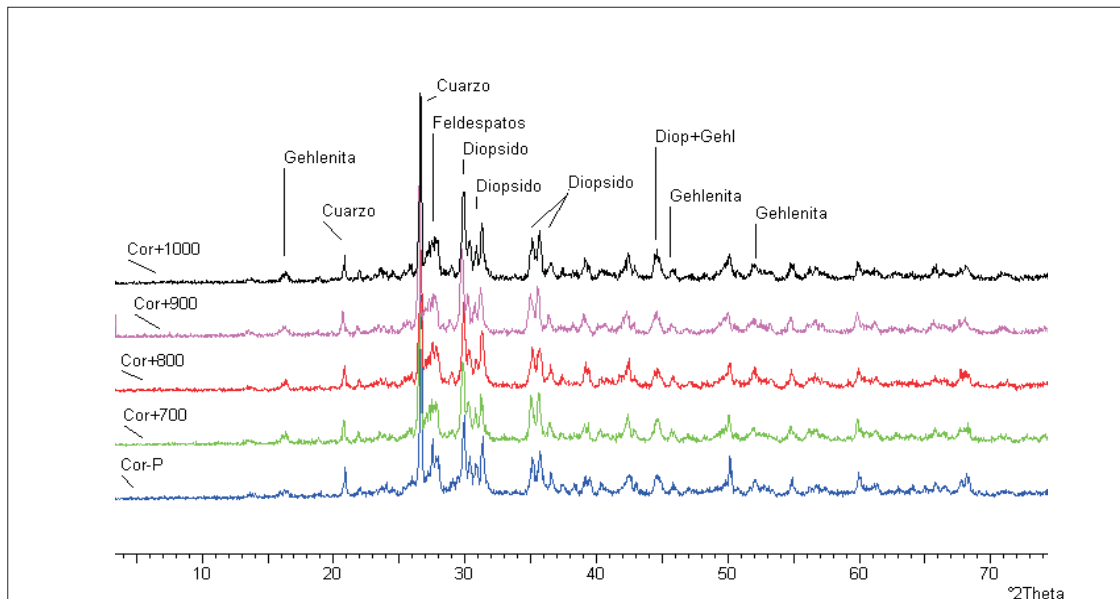
Tanto en los diagramas de DRX de la muestra original como en los de los recocidos, están presentes las fases de alta temperatura, gehlenita y diopsido (Fig. 3.1-32 y Tabla 3.1-67). La ausencia de illita indica que se han sobrepasado 900°C durante la cocción. Los ATD de la muestra sin recocer y de los recocidos son muy similares, a excepción del recocido a 1000°C, en el que se produce un efecto endotérmico a partir de 900°C. Se estima que la muestra sobrepasó 900°C en la cocción original.

Tabla 3.1-67. Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico COR

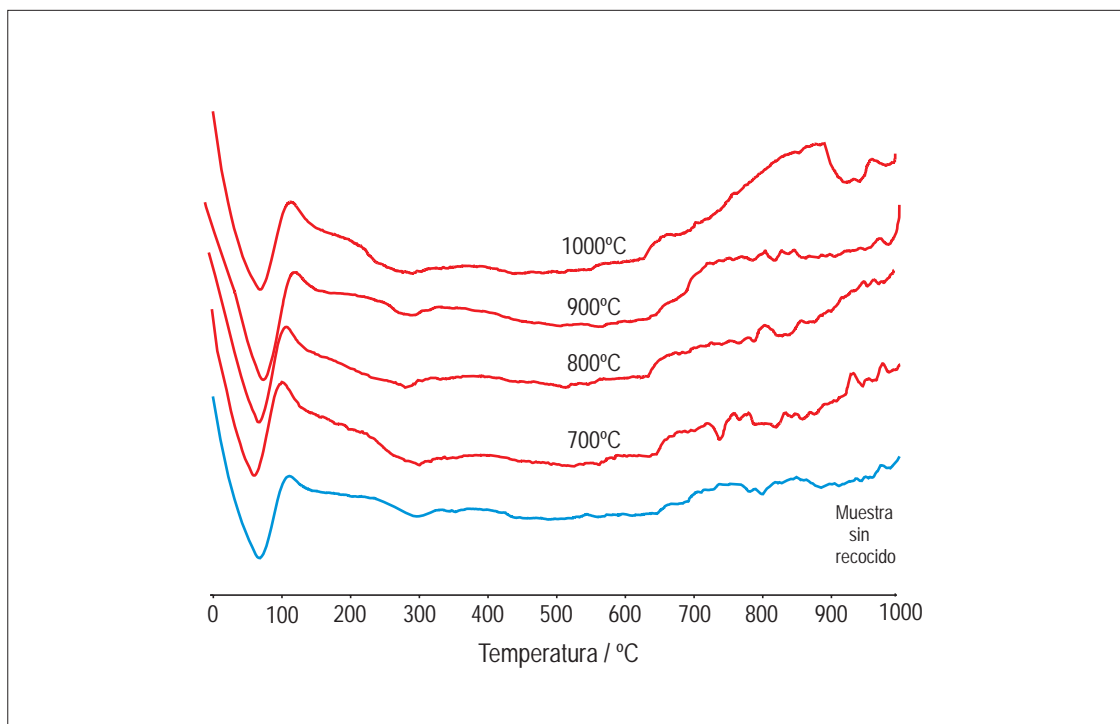
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra COR sin recocer	Qtz / Fs / Gh / Di / Woll	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 250°C=cristobalita END 572°C= Qtz END 788°-837°= Silicatos cálcicos
700°	Qtz / Fs / Gh / Di / Woll	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 250°C=cristobalita END 574°C= Qtz
800°	Qtz / Fs / Gh / Di / Woll	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 250°C=cristobalita END 573°C= Qtz
900°	Qtz / Fs / Gh / Di / Woll	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 250°C=cristobalita END 573°C= Qtz
1000°	Qtz / Fs / Gh / Di / Woll	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 250°C=cristobalita END 572°C= Qtz

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites; **Woll**: wollastonita (*Referencias según Kretz, 1989*). **END**: Reacción

### DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra COR



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de COR



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de COR

**Figura 3.1-32.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo COR.

### **3.1.7. Convento de San Clemente: Muestra SCL**

#### **Toma de muestras**

La muestra SCL corresponde al edificio del Convento de San Clemente, situado en calle San Clemente, nº 1, Toledo, procede de uno de los muros descubiertos durante las excavaciones arqueológicas realizadas en el sótano existente bajo la sala de la sacristía del convento. El muro, de grandes dimensiones pertenecía a un gran palacio medieval, y a través de la tipología del aparejo del muro y su cronología se puede situar dentro de la Baja Edad Media.

Los fragmentos de ladrillo que componen la muestra proceden de un resto de machón que formaba la esquina de dos muros fabricados con hiladas simples de mampuestos irregulares y otra hilada de piedras más pequeñas colocadas sobre la anterior, enmarcadas por verdugadas simples de ladrillos dispuestos a tizón, formando cajones corridos (Fig. 3.1-33). A su vez, uno de ellos servía de apoyo a un tercer muro edificado con un aparejo similar, mientras el otro, estaba parcialmente construido dentro de una cisterna de época romana. Este aparejo de Toledo lo encuadramos dentro de los siglos XIII y XIV, y periodo constructivo Románico-Mudéjar. Las aliniaciones de esas estructuras se adaptaron a las trazas de otras construcciones de época romana que todavía se conservaban en ese lugar.

#### **Descripción visual y control dimensional**

La muestra de ladrillo se encuentra bastante agrietada, incluso le falta algún fragmento en una de sus esquinas. Superficialmente tiene una coloración amarilla cremosa con zonas ennegrecidas (Fig. 3.1-33).

En el corte transversal, lo más característico es que no presenta granos detríticos, sólo alguna chamota de tono marrón rojizo. La textura es algo arenosa y los poros son de pequeño tamaño. La Tabla 3.1-68 indica las medidas de soga, grueso y tizón, así como los índices de color.

## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra SCL



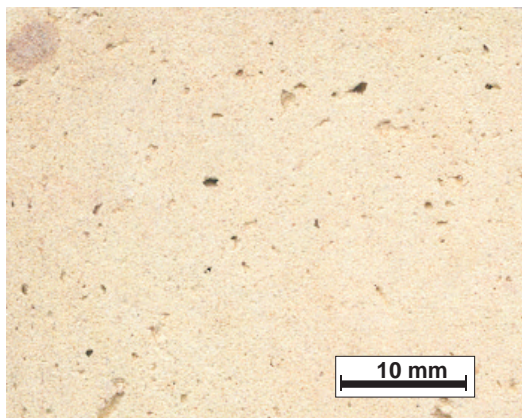
Convento San Clemente



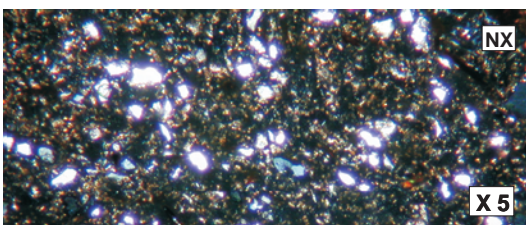
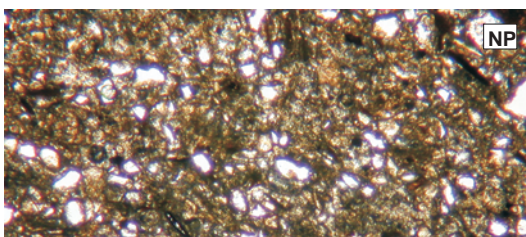
Toma de muestra



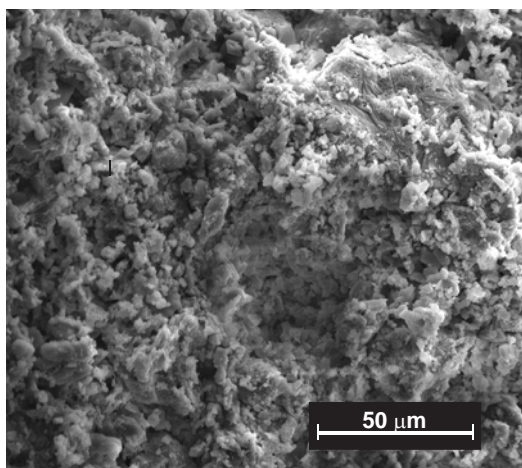
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

Figura 3.1-33. Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de SCL (S.XIII-XIV)



**Tabla 3.1-68.** Dimensiones y color del ladrillo histórico SCL

Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
<b>SCL</b>	277 ± 2	188 ± 1	35 ± 2	Y= 54,4 x= 0,3705 y= 0,3779	Crema	Textura arenosa y muy fina Algunas chamotas marrón rojizas en superficie

**Microscopia óptica de polarización con luz transmitida**

En la muestra SCL hay abundantes porfidoblastos redondeados y prismáticos de cuarzo y feldespato, englobados en una matriz gris oscura cementada y vitrificada. La muestra presenta abundante microporosidad (Fig. 3.1-33).

**Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

El aspecto general de la muestra, bajo el microscopio electrónico, es granulado y homogéneo (Fig. 3.1-33). No se observa porosidad de desgasificación, ni tampoco se diferencian los granos minerales incluidos en la matriz, que sólo se pueden observar bajo el microscopio óptico.

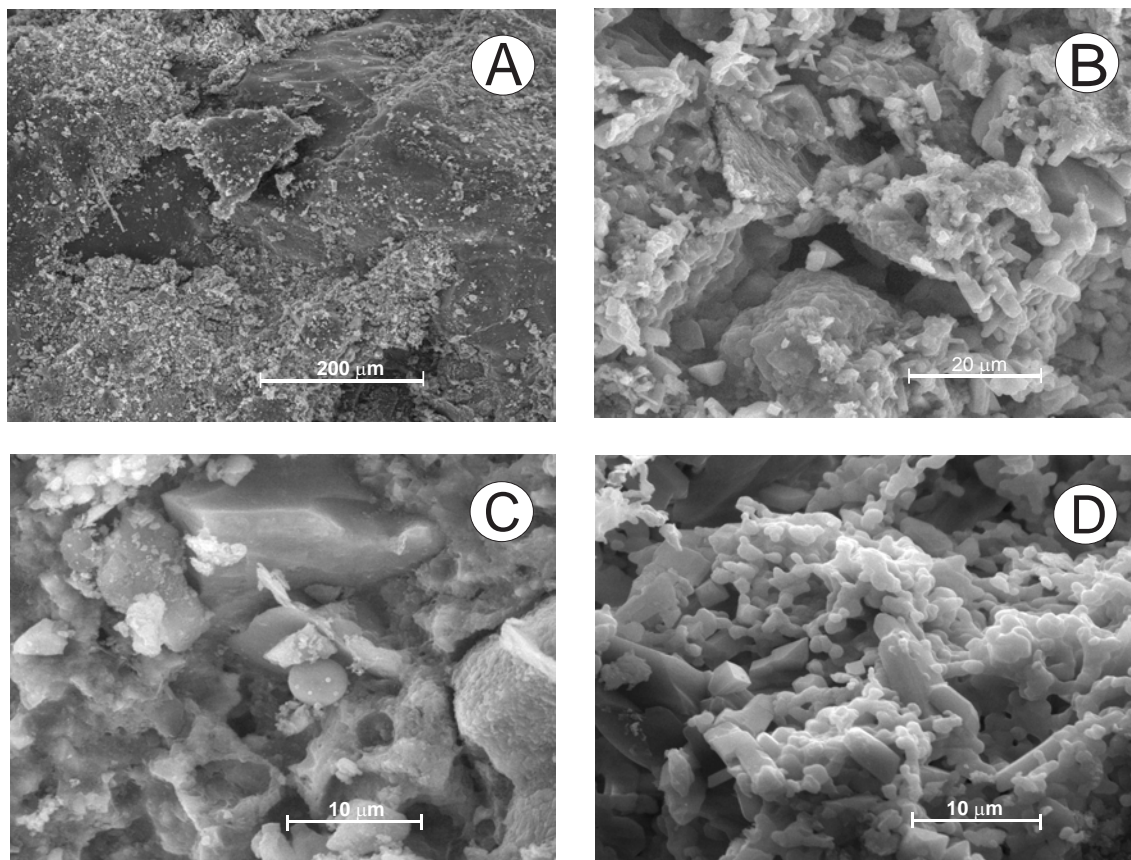
Las principales huellas de alteración de la muestra SCL son de tipo físico-químico; tiene muchas fracturas y desprendimientos superficiales (Fig. 3.1-34A). También exhibe signos de corrosión y disolución con reprecipitaciones de calcita (Fig. 3.1-34B). Otro tipo de precipitación cristalina en el interior del ladrillo es de micronódulos aislados de hierro - manganeso. (Fig. 3.1-34C). También hay cristales de calcita secundaria con hábito prismáticos y globulares. La muestra también tiene bacterias.

**Difracción de rayos X (DRX)**

La muestra SCL tiene cuarzo, plagioclasa albitica, minerales de alta temperatura de cocción, como diopsido y gehlenita. También se han detectado eflorescencias salinas (Fig. 3.1-35). La Tabla 3.1-69 indica los ángulos de difracción en los que se han detectado los minerales presentes en la muestra.



### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra SCL



**Figura 3.1-34.** (A) Desprendimiento de costra superficial del ladrillo SCL; (B) Signos de corrosión y disolución en el interior; (C) Micro-nódulos aislados de hierro-manganeso en la superficie; (D) Cristales de calcita con hábitos prismáticos y globulares.

**Tabla 3.1-69.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico SCL

Ángulo de difracción (2θ)	Mineral
16	gehlenita
21	cuarzo
26	sales (Cl, SO <sub>4</sub> )
26,6	cuarzo
28	albita (Fto. Na)
29,1	calcita
29,9	diopsido
31,1	gehlenita
35	diopsido

**Análisis térmico diferencial (ATD)**

En el ATD de la muestra SCL (Fig. 3.1-35) se detecta la pérdida de agua de absorción antes de los 100°C. No aparece la transición de fase de cuarzo a 573°C, pero a unos 250°C aparece una reacción endotérmica que indica que contienen cristobalita. La muestra contiene calcita que se infiere por un pico endotérmico a 778°C. Por encima de 850°C hay varios picos endotérmicos y exotérmicos, atribuidos a reacciones entre las fases presentes en la muestra durante el análisis térmico. La Tabla 3.1-70 indica las temperaturas a las que se han producido los mínimos de estas reacciones endotérmicas, el proceso que ha tenido lugar y las especies minerales implicadas.

**Tabla 3.1-70.** Tipos de reacciones producidas en la muestra SCL durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción	Mineral / Sustancia
76,3	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción) H <sub>2</sub> O
248,6	Endotérmica	Paso Cr <sub>α</sub> → Cr <sub>β</sub> cristobalita
778	Endotérmica	Descomposición calcita

### Análisis termogravimétrico (ATG)

La curva termogravimétrica del ladrillo SCL muestra cinco inflexiones importantes correspondientes a cinco pérdidas de peso cuando se calienta la muestra hasta 1000°C (Tabla 3.1-71 y Fig. 3.1-35). Las dos primeras a procesos de deshidroxilación, y las dos últimas a descomposición de los carbonatos. La pérdida más importante se produce entre 712° y 785°C por la descarbonatación de la calcita. La pérdida total de peso es del 5,4%.

**Tabla 3.1-71.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra SCL durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-290	filosilicatos	Deshidroxilación	0,9
290-660	filosilicatos	Deshidroxilación	1,2
660-712	calcita	Descarbonatación	0,8
712-785	calcita	Descarbonatación	2,3
785-1000	calcita	Descarbonatación	0,2
110-1000	TOTAL		5,4

### Fluorescencia de rayos X (FRX)

La Tabla 3.1-72 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo SCL. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-72.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico SCL

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra SCL
SiO <sub>2</sub>	52,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,1
CaO	16,9
MgO	3,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,26
K <sub>2</sub> O	1,71
Na <sub>2</sub> O	1,69
TiO <sub>2</sub>	0,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01

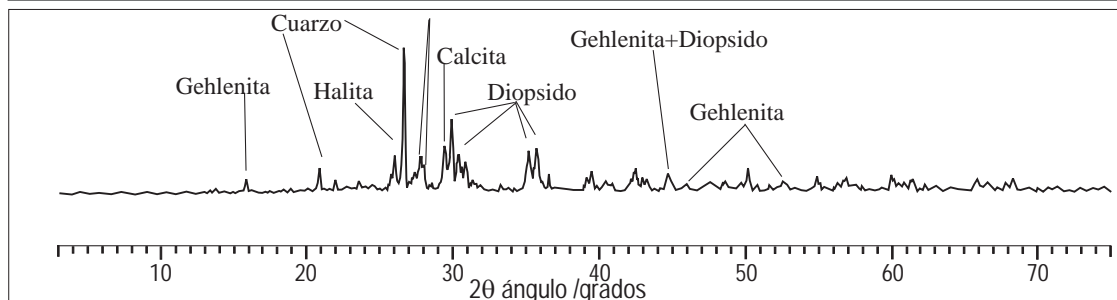
Óxidos	Concentración (%)
	Muestra SCL
MnO <sub>2</sub>	0,061
ZrO <sub>2</sub>	0,038
SO <sub>3</sub>	0,44
ZnO	0,012
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
Rb <sub>2</sub> O	0,017
SrO	0,068
PbO	0,007
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,003
BaO	0,063
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,022
ThO <sub>2</sub>	0,004
Cl	0,051
Cu	-
Co	-
Ti	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	5,91

### Dilatometría

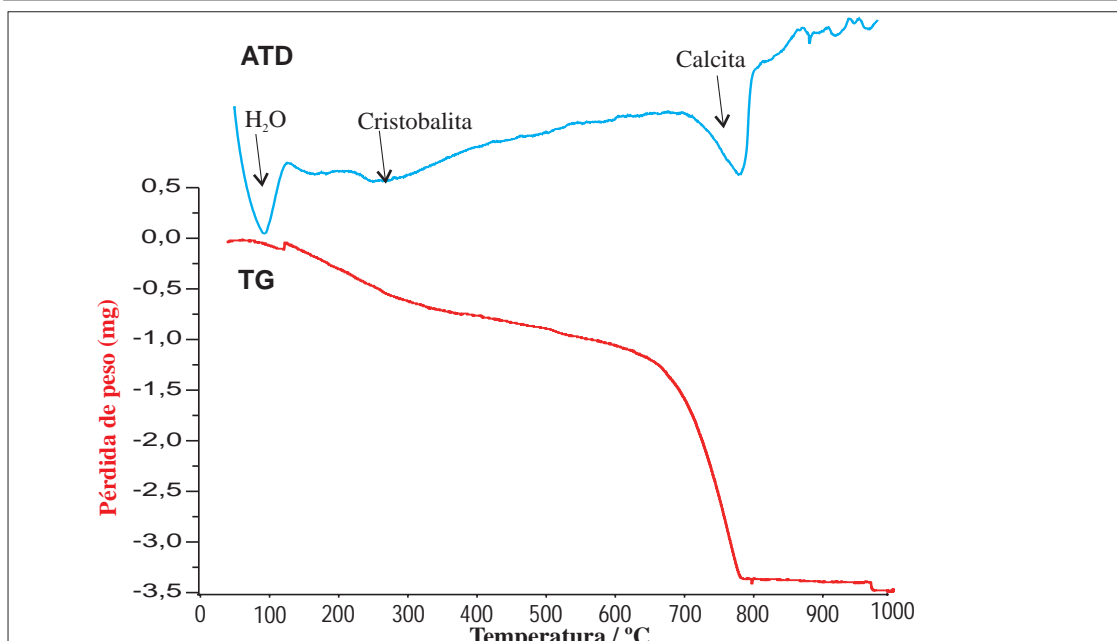
En el dilatograma de la muestra SCL (Fig. 3.1-35) no se aprecia pérdida de agua de absorción por debajo de 100°C, pero sí hay pérdida de agua de cristalización que comienza a unos 200°C mediante una contracción de la muestra con un mínimo a 300°C; a partir de esta temperatura la muestra comienza de nuevo a dilatar. A la temperatura de transformación de Q $\alpha$  en Q $\beta$ , a 573°C no se detecta dilatación, como en las otras muestras. La Tabla 3.1-73 recoge todos los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica.

La muestra contiene calcita deducida por una contracción que comienza pasados 700°C, seguida de una dilatación a partir de los 800°C; que se acusa a partir de 900°C, debido a un incremento en silicatos cálcicos.

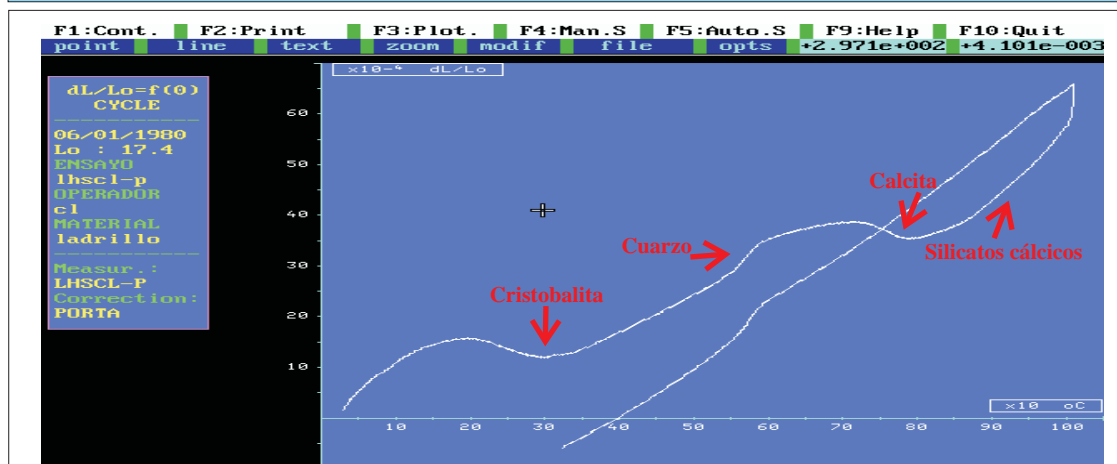
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL Y TECNOLÓGICA de Muestra SCL



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL



### ANÁLISIS DILATOMÉTRICO

**Figura 3.1-35.** Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo SCL

**Tabla 3.1-73.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra SCL

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
20 - 200	Dilatación	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
200-400	Contracción	Paso Cr <sub>α</sub> → Cr <sub>β</sub>	cristobalita
550 - 575	> Dilatación	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
700 - 800	Contracción	Descomposición	calcita

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

La muestra SCL tiene un valor de resistencia a compresión muy bajo, el más bajo obtenido hasta el momento de todas las muestras estudiadas. La absorción es a su vez uno de los mayores porcentajes obtenidos hasta el momento, aunque la succión y la porosidad dan valores similares a las otras muestras de ladrillos (Tabla 3.1-74).

**Tabla 3.1-74.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra SCL

SCL	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	133,8	11,78	30,7	0,14	1,4	29,6	0,23

### Determinación de la temperatura de cocción

Los difractogramas de rayos X del ladrillo SCL y sus recocidos (Fig. 3.1-36 y Tabla 3.1-75) muestran que no hay illita, pero sí gehlenita y diopsido, lo que indica una temperatura de cocción por encima de 900°C, asignándose una temperatura superior a la descomposición de la illita. La calcita existente parece de origen secundario por su temperatura de descomposición a 778°C, algo inferior a la habitual, y al hecho de que esté presente en abundante proporción junto con la gehlenita.

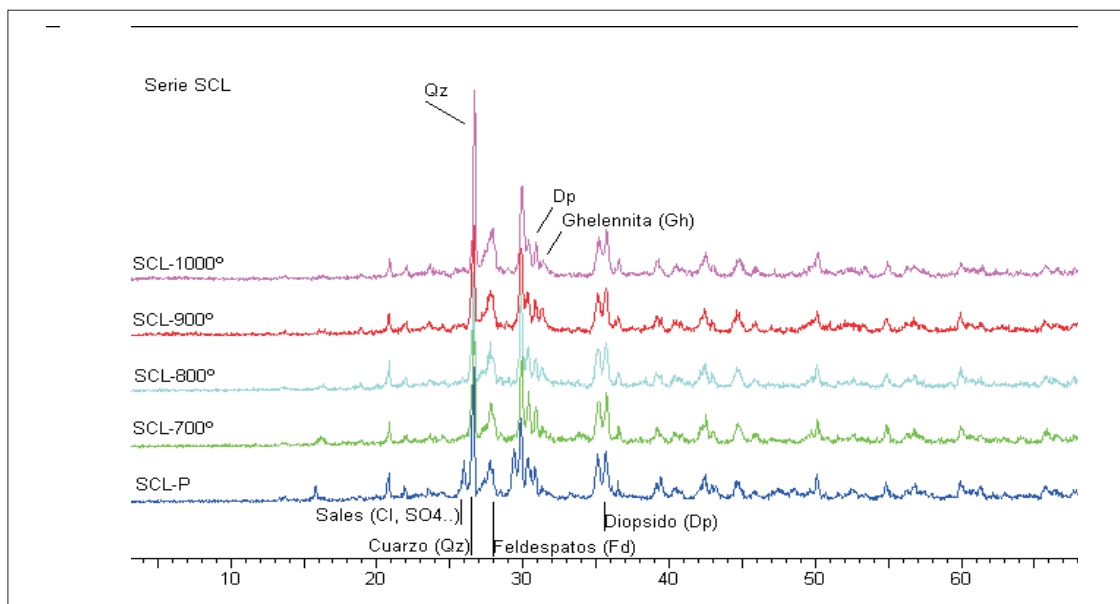


Tabla 3.1-75. Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico SCL

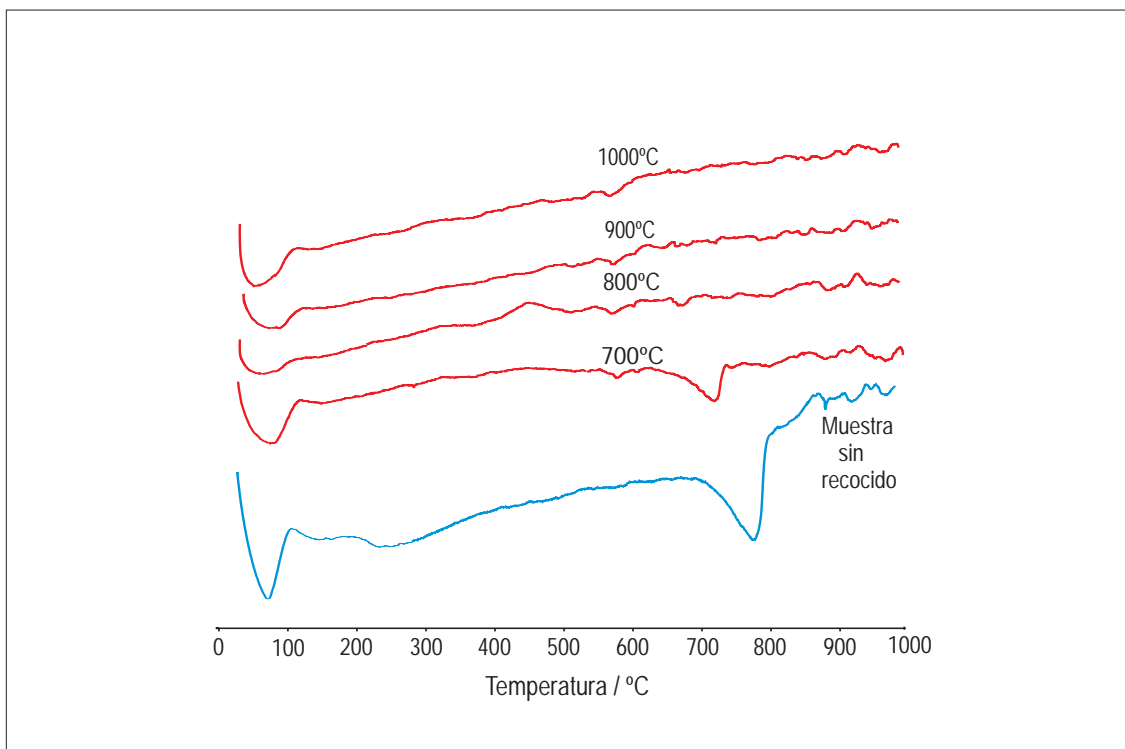
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra SCL sin recocer	Qtz / Fs / Gh / Di / Cal	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 576°C= Qtz END 778°C= Cal
700°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 575°C= Qtz END 710°C= Cal
800°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 574°C= Qtz
900°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 573°C= Qtz
1000°	Qtz / Fs / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 577°C= Qtz

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (*Referencias según Kretz, 1989*). **END**: Reacción Endotérmica

## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra SCL



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de SCL



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de SCL

**Figura 3.1-36.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo SCL.

### 3.1.8. Alcázar de Toledo (AL3, AL2 y AL1)

En el caso de este edificio, al igual que en La Casa del Greco, se han tomado tres muestras, procedentes de parte de las construcciones bajo medievales mudéjares documentadas en la excavación del Alcázar de Toledo.

#### I. Muestra AL3

---

##### Toma de muestras

La muestra AL3 se recogió de una arquería que discurre paralela a dos lienzos de fortificación islámicos, incluidos en la coronación conservada de uno de los dos machones de ladrillo, trabados con argamasa de cal, que constituyen los arranques de la mencionada arquería, concretamente del tercero empezando desde el sur. Esta construcción consta de un primer tramo (al sur), de un muro de mampostería encintada, que se prolonga hacia el nor-noroeste mediante una serie de machones (seis conservados), continuando posteriormente con otro muro posterior que se le superpone.

Los machones serían las bases de arranque de una serie de arcos, presumiblemente de medio punto y fábrica de ladrillo, que irían enmarcados por alfiz. El machón muestreado es una construcción maciza (Fig.3.1-37), de ladrillo trabado con fuerte argamasa de cal y planta cuadrada (77 x 77 cm y 37 cm de altura conservada, correspondientes a seis hiladas). En sus caras las piezas se disponen distintamente en las diferentes hiladas, alternando una con cuatro ladrillos dispuestos “a tizón”, con otra en la que la disposición es “soga”, “tizón”, “soga”, coincidiendo con la disposición de las piezas en planta.

La tipología constructiva del paramento meridional de esta arquería, y su ubicación en relación con las estructuras islámicas y bajo medievales documentadas en la excavación, lo sitúa con posterioridad a la conquista cristiana de Toledo; el hecho de que se encuentre afectado por el Alcázar Trastámara, nos lleva a datarlo con

anterioridad a la transición entre los siglos XIV y XV, por lo que su construcción se sitúa entre los siglos XII y XIII (Románico-Mudéjar). La muestra pertenece a los restos de una arquería, que presumiblemente daría acceso a un espacio porticado dispuesto en torno a un gran espacio central que se ubicaría a su oeste. Al no haberse prolongado la excavación hacia el este, se desconoce la función y morfología de este posible espacio porticado.

### Descripción visual y control dimensional

La muestra de ladrillo AL3, de coloración que varía entre tonos salmones, está recubierta superficialmente por una costra de alteración grisácea, que en algunas zonas dibuja círculos y ondulaciones concéntricas, aparentemente se trata de hongos que tapizan la superficie. También hay restos de mortero blanco.

El corte transversal de la muestra tiene una superficie suave y en ella se observa una matriz de textura fina con algún grano detrítico de tamaño grueso (Fig.3.1-37). Presenta algún macroporo aislado, pero en general la mayoría son micro y mesoporos. La tonalidad en el corte superficial es muy uniforme y tiene un color salmón intenso. La Tabla 3.1-76 indica sus dimensiones y los índices de color.

**Tabla 3.1-76.** Dimensiones y color del ladrillo histórico AL3

Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
AL3	302 ± 1	207 ± 3	42 ± 3	Y= 27,3 x= 0,4027 y= 0,3649	Salmón	Presencia de algunas chamotas

### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida

La lámina delgada de esta muestra AL3 tiene muchos porfidoblastos subredondeados de cuarzo de grano muy fino, y algunos aislados de grano muy grueso, y cristales tabulares de feldespatos de grano medio a muy fino (Fig. 3.1-37). También hay abundante calcita (fundamentalmente rellenando poros), dolomita y algo de moscovita,

## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra AL3



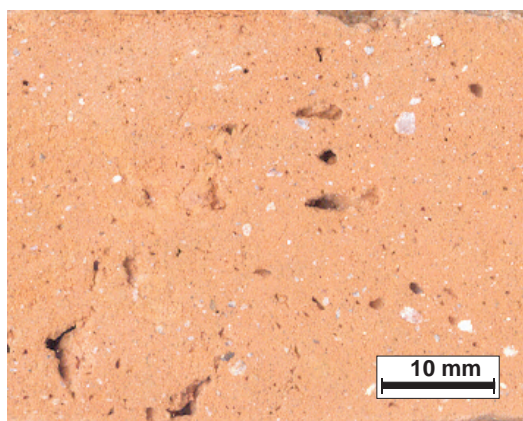
Alcázar de Toledo



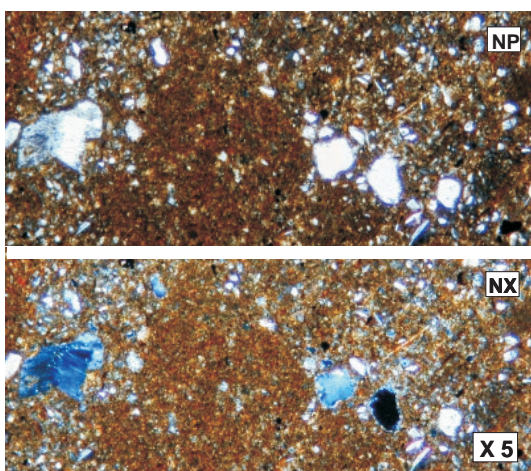
Toma de muestra



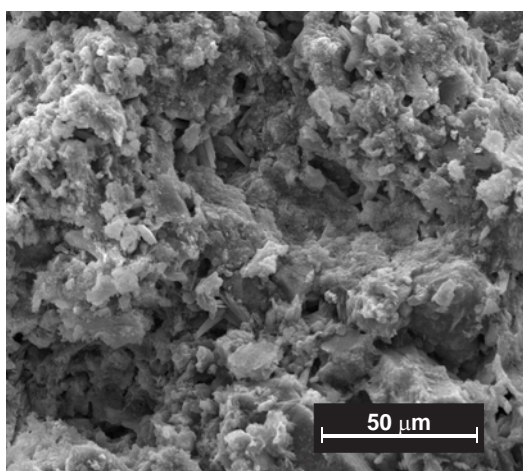
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

**Figura 3.1-37.** Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de AL3 (S.XII-XIII)



englobados en una matriz originalmente de filosilicatos y carbonatos de tamaño muy fino y de colores marrones muy oscuros (inicio de la vitrificación de los filosilicatos), con tonalidades doradas, que indican una temperatura de cocción media-alta.

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Toda la superficie de la muestra está recubierta por una capa rugosa en la que se distinguen algunas micas. Se observan muchas re-cristalizaciones minerales, y el contacto entre los granos minerales y la matriz es bastante nítido (Fig. 3.1-37). Apenas se observa porosidad de desgaseificación de carbonatos.

La muestra AL3 contiene abundantes alteraciones físico-químicas, como corrosiones, disoluciones y reprecipitaciones. La Fig. 3.1-38A evidencia los tres procesos conjuntamente, siendo la calcita el mineral implicado. La Fig. 3.1-38B exhibe un cristal de calcita con pozos de corrosión recubiertos de depósitos de calcita secundaria en la superficie del ladrillo y re-cristalizaciones de aragonito. También son abundantes los depósitos orgánicos como láminas de hongos tapizando la superficie, colonias de bacterias y diatomeas (Fig. 3.1-38C, D, E y F, respectivamente).

### Difracción de rayos X (DRX)

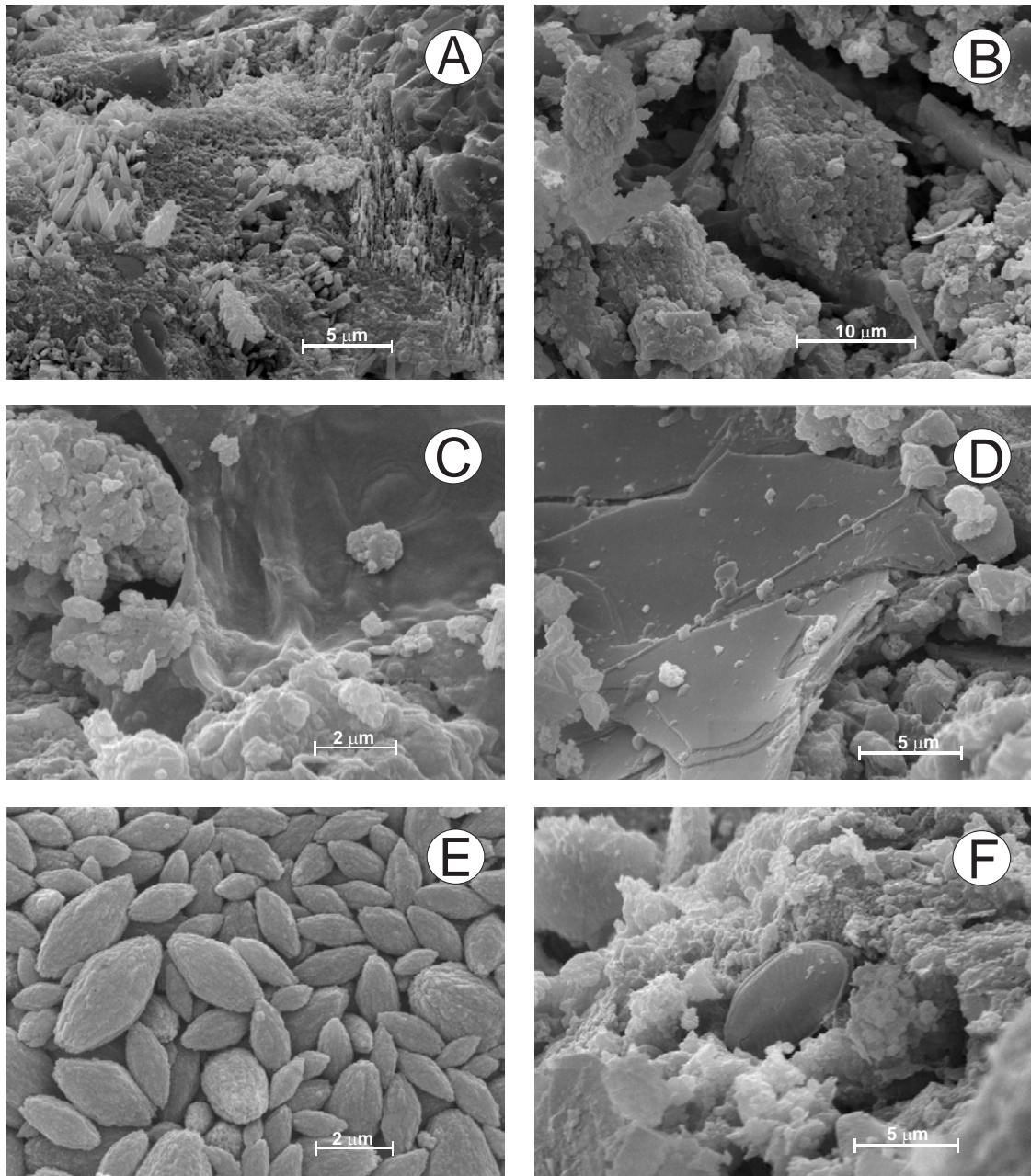
La muestra contiene cuarzo, anortita, calcita y dolomita, illita y gehlenita (Fig. 3.1-39). La Tabla 3.1-77 recoge los minerales identificados, así como sus ángulos de difracción.

**Tabla 3.1-77.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico AL3

Ángulo de difracción (2θ)	Mineral
9	illita
17,5	illita
20,9	cuarzo
26,6	cuarzo
27,4	anortita (Fto. Ca)
29,5	calcita
31,3	gehlenita
31	dolomita



### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra AL3



**Figura 3.1-38.** (A) Procesos de corrosión - disolución - precipitación de calcita en el interior del ladrillo; (B) Cristal de calcita con pozos de corrosión rodeado de depósitos de calcita secundaria en superficie del ladrillo; (C) Lámina orgánica sobre superficie del ladrillo; (D) Bacteria tubular sobre lámina micácea en la superficie de AL3; (E) Colonia de bacterias cubriendo parte de la superficie del ladrillo; (F) Cápsulas de diatomeas.

### Análisis térmico diferencial (ATD)

Los análisis térmicos de la muestra AL3 reflejan la deshidratación por la reacción endotérmica antes de 100°C que libera el agua de absorción. Aproximadamente a 500°C se produce un ligero efecto endotérmico que indica deshidroxilación de los filosilicatos remanentes en el ladrillo tras la cocción inicial. El pico endotérmico a 576°C, corresponde a la transformación polimórfica del cuarzo (Fig. 3.1-39).

La reacción endotérmica a 850°C se atribuye a la descomposición de calcita. El pico exotérmico a 900°C indica la formación de silicatos cálcicos durante el análisis térmico, generados a partir de la sílice y carbonatos presentes. La Tabla 3.1-78 indica las temperaturas a las que se han producido estas reacciones, y las especies minerales implicadas.

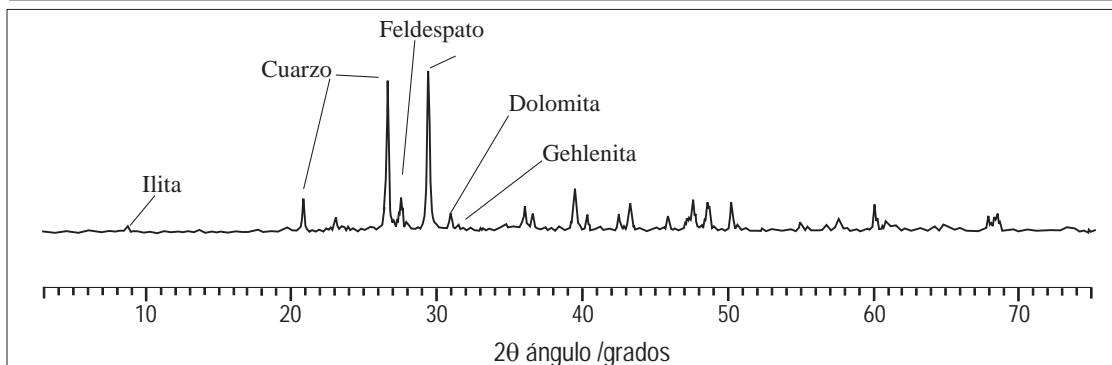
**Tabla 3.1-78.** Tipos de reacciones producidas en la muestra AL3 durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción		Mineral / Sustancia
86,7	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)	H <sub>2</sub> O
501,8	Endotérmica	Deshidroxilación	grupos OH illita
576,7	Endotérmica	Paso $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$	cuarzo
812,3	Endotérmica	Descomposición calcita	calcita
900	Exotérmica	Silicatos cálcicos	gehlenita

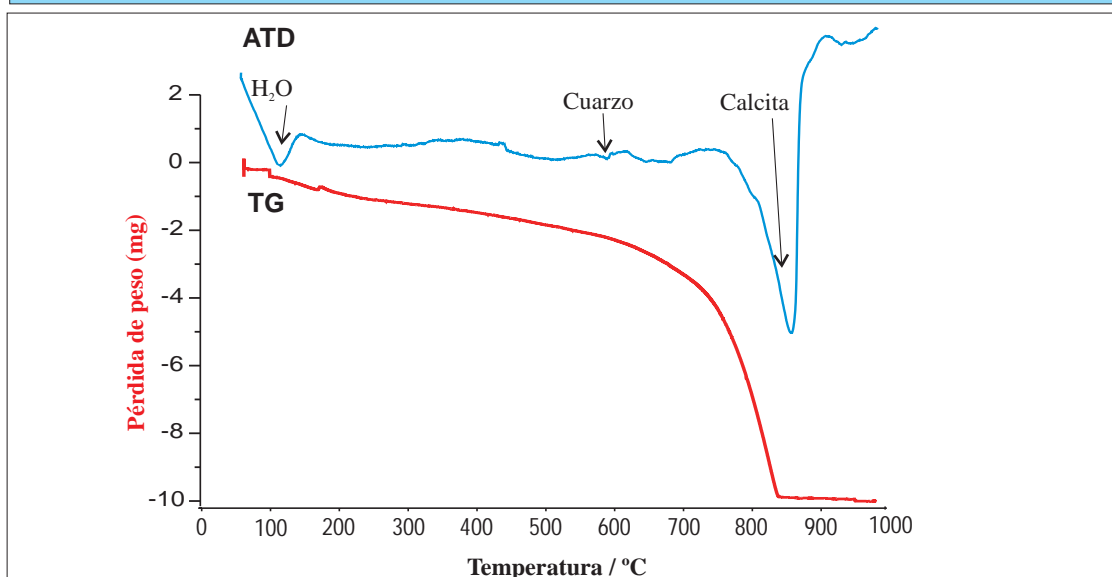
### Análisis termogravimétrico (ATG)

La curva termogravimétrica del ladrillo AL3 muestra cuatro pérdidas de peso importantes (Tabla 3.1-79 y Fig. 3.1-39). Las dos primeras pérdidas corresponden a procesos de deshidroxilación, y las dos últimas a la descomposición de los carbonatos, con la mayor pérdida producida entre 750° y 850°C (11,4%). La pérdida total de peso es del 18,5%.

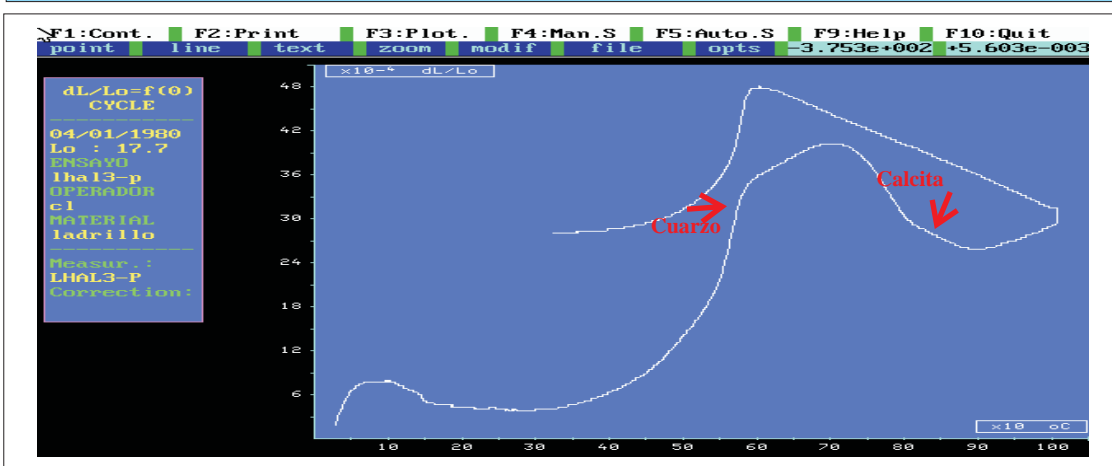
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL Y TECNOLÓGICA de Muestra AL3



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL



### ANÁLISIS DILATOMÉTRICO

Figura 3.1-39. Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo AL3

**Tabla 3.1-79.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra AL3 durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-620	Filosilicatos	Deshidroxilación	3,6
620-750	carbonatos	Descarbonatación	3,3
750-853	carbonatos	Descarbonatación	11,4
853-1000	carbonatos	Descarbonatación	0,2
110-1000	TOTAL		18,5

**Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La Tabla 3.1-80 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo AL3. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-80.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico AL3

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra AL3
SiO <sub>2</sub>	42,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,07
CaO	21,2
MgO	3,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,39
K <sub>2</sub> O	2,21
Na <sub>2</sub> O	0,38
TiO <sub>2</sub>	0,44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,007
MnO <sub>2</sub>	0,059
ZrO <sub>2</sub>	0,039
SO <sub>3</sub>	0,23
ZnO	0,008
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Rb <sub>2</sub> O	0,012
SrO	0,066
PbO	0,005
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-
BaO	-

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra AL3
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
ThO <sub>2</sub>	-
Cl	0,03
Cu	0,012
Co	-
Tl	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	19,21

### Dilatometría

En el análisis termodilatométrico se evidencia una enorme contracción en el ladrillo AL3 desde 100°C hasta 350°C. A partir de esta temperatura la muestra comienza a dilatar. Esta contracción se atribuye a pérdida de agua de cristalización. A 576°C se produce una gran dilatación por la transformación polimórfica del cuarzo (Fig. 3.1-39).

En la muestra AL3 hay calcita, inferida por la gran contracción observada entre 750°C y 900°C, momento en el que el ladrillo comienza a dilatarse de nuevo con el incremento de la temperatura, debido al desarrollo de silicatos cálcicos.

La Tabla 3.1-81 recoge todos los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica.

**Tabla 3.1-81.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra AL3

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
100 - 350	Contracción	Deshidroxilación	grupos OH
575 - 650	>Dilatación	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
700 - 900	Contracción	Descomposición calcita	calcita
900 - 1000	Dilatación	Cristalización	silicatos cálcicos

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

Los ensayos tecnológicos de AL3 muestran una resistencia a compresión más elevada que la del resto de ladrillos históricos analizados (Tabla 3.1-82). En los resultados de

los ensayos de absorción y succión de agua se obtienen valores muy bajos, y la porosidad y tamaño de poro de la muestra son también relativamente bajos.

**Tabla 3.1-82.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra AL3

AL3	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	397,5	35,66	14,4	0,04	1,7	24,9	0,04

### Determinación de la temperatura de cocción

El difractograma de rayos X de la muestra AL3 sin recocer indica que hay illita, calcita, dolomita y gehlenita. Los recocidos de AL3 a 800°C muestran aumentos en el contenido de gehlenita en la muestra, y a partir de 900°C en el de diopsido, lo que implica que no se superó ninguna de estas dos temperaturas en la cocción original (Fig. 3.1-40). La presencia de dolomita en la muestra sugiere que no se superó su temperatura de descomposición, aunque al hacerlo en dos etapas (730° y 920°C, aproximadamente), y el hecho de que haya cierta cantidad de gehlenita en la muestra, se deduce que la temperatura de cocción original fue ligeramente superior a 800°C. La calcita presente se puede considerar primaria puesto que su descomposición ocurre a 850°C. Los análisis térmicos indican que a partir del recocido a 800°C se producen reacciones que no quedan reflejadas en las curvas anteriores, lo que concuerda con la temperatura de cocción estimada a partir de los difractogramas obtenidos en los recocidos de la muestra. La Tabla 3.1-83 recoge los minerales y reacciones detectadas mediante DRX y ATD, de la muestra AL3 y sus recocidos.

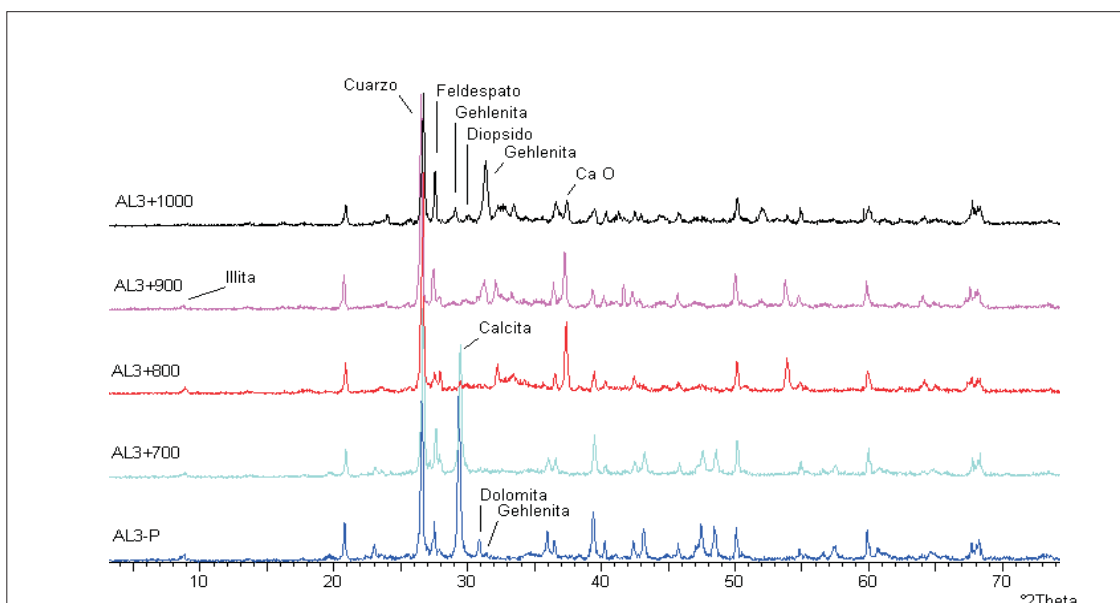


Tabla 3.1-83. Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico AL3

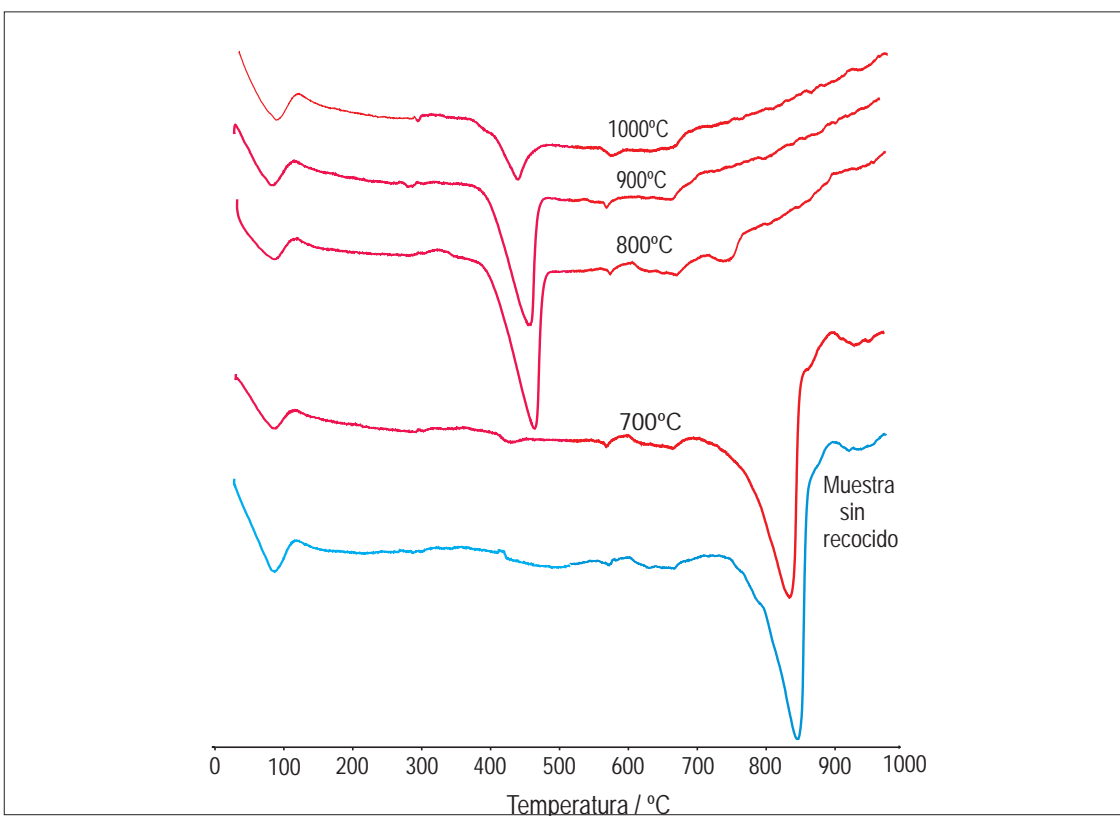
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra AL3- sin recocido	Qtz / Fs / Cal / Dol / Gh / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 576°C= Qtz END 851°C= Cal EXO 909 °C= silicatos cálcicos
700°	Qtz / Fs / Cal / Gh / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 575°C= Qtz END 843°C= Cal EXO 910 °C= silicatos cálcicos
800°	Qtz / Fs / Ill / Gh/ Ca(OH) <sub>2</sub>	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 574°C= Qtz END 462°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 748°C= Cal EXO 908°C= silicatos cálcicos
900°	Qtz / Fs / Ill / Gh / Ca(OH) <sub>2</sub> / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 573°C= Qtz END 456°C= Ca(OH) <sub>2</sub>
1000°	Qtz / Fs / Ill / Gh / Ca(OH) <sub>2</sub> / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 434°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 577°C= Qtz

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **Ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (Referencias según Kretz, 1989). **END**: Reacción Endotérmica **EXO**: Reacción Exotérmica

## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra AL3



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de AL3



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de AL3

**Figura 3.1-40.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo AL3

## II. Muestra AL2

---

### Toma de muestras

El muestreo de AL2 se realizó en las construcciones bajo-medievales de la excavación del Alcázar de Toledo; en una obra efectuada en una de las fases de reforma del conjunto fortificado.

La muestra formaba parte de la coronación conservada de uno de los dos machones de ladrillo, trabados con argamasa de cal, que se sitúan sobre el lienzo meridional de la estructura cuadrangular bajo-medieval documentada en las excavaciones, en la más occidental. La planta es rectangular, orientada en dirección oeste – este, adosándosele en su lado oriental un muro que discurre en dirección a otro machón similar, ubicado algo más al este.

Presenta unas dimensiones de 95 x 157 cm, habiéndose conservado en una altura máxima de 57 cm (Fig. 3.1-41), correspondientes a nueve hiladas de ladrillo; en la coronación quedan restos, arrasados, de otras tres. En las caras menores de las piezas se disponen distintamente en las diferentes hiladas, alternando una con 5 ladrillos dispuestos “a tizón”, con otra en la que la disposición es “soga”, 2 “tizones”, “soga”, en las caras mayores encontramos hiladas compuestas por 8 “tizones” (coincidiendo con la “soga” descrita anteriormente), y otras en la que alternan 1 “tizón” y 5 “sogas”.

Tanto este machón como su compañero, ubicado más al este, forman parte de las estructuras construidas en época bajo medieval en el Alcázar, presumiblemente con anterioridad a la reforma que supone la construcción del Alcázar Trastámara, por lo que se debe datar entre los siglos XII y XIII (Románico-Mudéjar).

## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra AL2



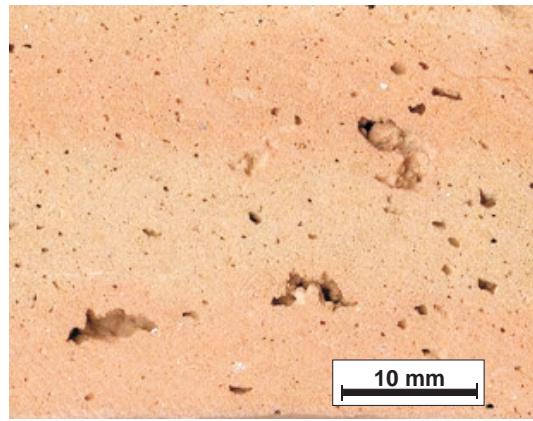
Alcázar de Toledo



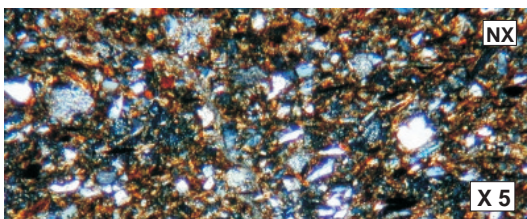
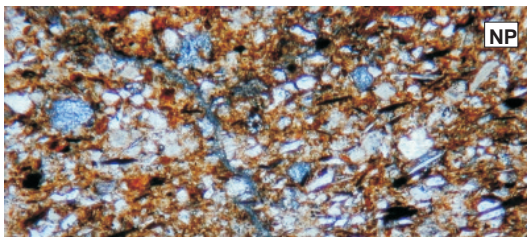
Toma de muestra



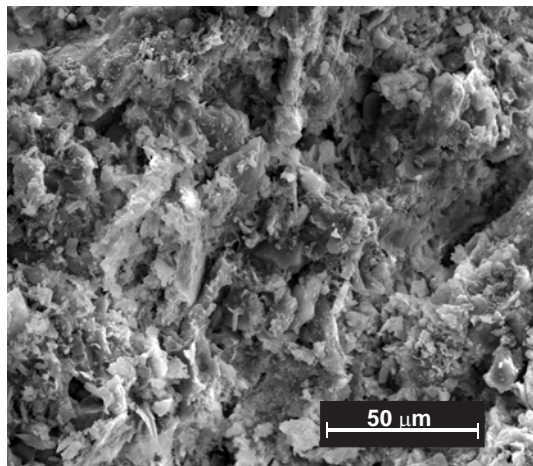
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

**Figura 3.1-41.** Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de AL2 (S.XII-XIII)

### Descripción visual y control dimensional

En superficie la muestra AL2 presenta restos de mortero que aparecen como manchas blanquecinas y grisáceas. También hay zonas oscuras con líquenes (Fig. 3.1-41).

En el corte transversal de AL2 se observa una banda interna de coloración marrón claro entre dos bandas anaranjadas, atribuible a una menor temperatura alcanzada en el interior durante la cocción. También se pueden ver algunos macroporos cementados por la propia matriz. Existen otros macro y microporos que presentan un relleno blanquecino correspondientes a criptoflorescencias. La Tabla 3.1-84 indica sus dimensiones y los índices de color.

**Tabla 3.1-84.** Dimensiones y color del ladrillo histórico AL2

Muestra	Soga	Tizón	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
		(mm)				
AL2	275 ± 1	189 ± 2	35 ± 2	Y= 20,8 x= 0,4148 y= 0,3811	Marrón claro	Algunos granos detríticos finos. Criptoflorescencias Bandas internas marrones y rojizas

### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida

La muestra AL2 contiene muchos porfidoblastos heterogranulares de cuarzo, feldespato, calcita, dolomita, biotita y moscovita (Fig. 3.1-41), de tamaño medio a fino, con una cierta orientación en la lámina NE-SW, englobados en una matriz originalmente de filosilicatos de tamaño muy fino, de colores pardos anaranjados con tonalidades doradas, que indican una baja temperatura de cocción. La lámina está atravesada por una fisura rellena de carbonatos.

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La muestra AL2 presenta una textura poco homogénea, con un contacto bien definido entre la matriz y los granos minerales, entre los que hay abundantes micas (Fig. 3.1-



41). En la matriz no se aprecia porosidad de desgasificación propia de una alta temperatura de cocción.

La muestra presenta abundantes huellas de alteraciones físico –químicas, sobre todo fisuras, corrosiones (Fig. 3.1-42A) y disoluciones (Fig. 3.1-42B) en cristales de calcita. Estos mismos procesos de corrosión - disolución han provocado la reprecipitación de calcita, que también aparece en forma de cristales aciculares y tabulares rellenando fisuras en superficie y el sistema poroso del ladrillo (Fig. 3.1-42C). Además, hay huellas de alteración biológica como precipitaciones de micro-nódulos de manganeso, de forma aislada y ocupando huecos y poros con el mismo diámetro (Fig. 3.1-42D). La Fig. 3.1-42E y F muestra otras cristalizaciones de calcita secundaria rellenando fisuras con hábitos aciculares y aglomerados.

#### Difracción de rayos X (DRX)

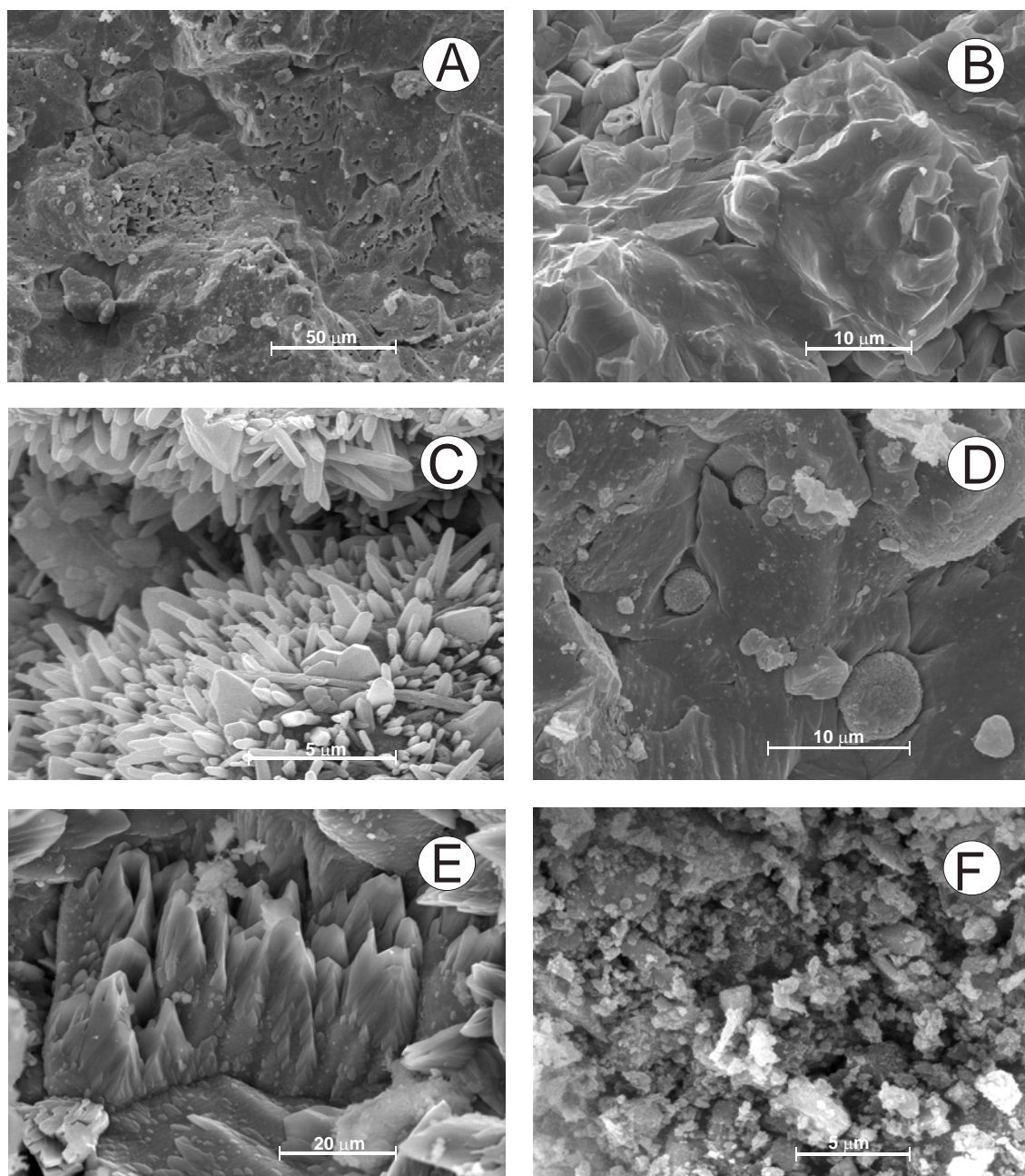
La muestra AL2 contiene cuarzo, plagioclasas, calcita y dolomita e illita. No existen fases de alta temperatura de cocción (Fig. 3.1-43). La Tabla 3.1-85 indica los ángulos de difracción en los que se han detectado máximos de minerales presentes en la muestra.

**Tabla 3.1-85.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico AL2

Ángulo de difracción (2 $\theta$ )	Mineral
9	illita
17,5	illita
20,9	cuarzo
26,6	cuarzo
27,4	anortita (Fto. Ca)
28	albita (Fto. Na)
29,3	calcita
31	dolomita



## ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra AL2



**Figura 3.1-42.** (A) Cristales de calcita corroídos; (B) Disolución de cristales de calcita; (C) Cristales de calcita secundaria rellenando fisuras y poros en la superficie del ladrillo; (D) Micro-nódulos de manganeso en la superficie del ladrillo; (E) Cristales de calcita secundaria rellenando fisuras; (F) Aglomerados carbonatados.

### Análisis térmico diferencial (ATD)

Los análisis térmicos realizados en AL2 reflejan inicialmente la deshidratación de la muestra por la reacción endotérmica antes de 100°C. Apenas se distingue la reacción endotérmica de transformación polimórfica del cuarzo, a 575°C. Se observa la presencia de carbonatos a través de las reacciones endotérmicas a 831,5°C y 920°C, que indican la descomposición de calcita y dolomita, respectivamente (Fig. 3.1-43). La Tabla 3.1-86 indica las temperaturas a las que se han producido los mínimos de estas reacciones, los procesos que han tenido lugar durante las mismas y las especies minerales implicadas.

**Tabla 3.1-86.** Tipos de reacciones producidas en la muestra AL2 durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción	Mineral / Sustancia
33,9	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción) H <sub>2</sub> O
508,1	Endotérmica	Deshidroxilación grupos OH illita
573,7	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub> cuarzo
831,9	Endotérmica	Descomposición calcita
920	Endotérmica	Descomposición dolomita

### Análisis termogravimétrico (ATG)

En la curva termogravimétrica del ladrillo AL2 se observan cuatro pérdidas de peso al someter a la muestra a calentamiento hasta 1000°C (Tabla 3.1-87 y Fig. 3.1-43). Las primeras pérdidas corresponden a procesos de deshidroxilación, y las otras a la descomposición de los carbonatos; el mayor porcentaje de peso debido a este proceso se pierde entre 740° y 840°C (9,4%). La pérdida total de peso es del 14,9%.

**Tabla 3.1-87.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra AL2 durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-600	filosilicatos	Deshidroxilación	2,2
600-740	carbonatos	Descarbonatación	2,8
740-840	carbonatos	Descarbonatación	9,4

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
840-1000	carbonatos	Descarbonatación	0,5
110-1000	TOTAL		14,9

### Fluorescencia de rayos X (FRX)

La Tabla 3.1-88 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo AL2. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-88.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico AL2

Óxidos	Concentración (%) Muestra AL2
SiO <sub>2</sub>	47,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,1
CaO	15,9
MgO	2,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,37
K <sub>2</sub> O	2,94
Na <sub>2</sub> O	0,71
TiO <sub>2</sub>	0,52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,008
MnO <sub>2</sub>	0,06
ZrO <sub>2</sub>	0,035
SO <sub>3</sub>	0,43
ZnO	0,009
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Rb <sub>2</sub> O	0,015
SrO	0,041
PbO	0,008
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,004
BaO	0,04
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
ThO <sub>2</sub>	-
Cl	0,004
Cu	0,017
Co	0,005

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra AL2
Ti	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	14,83

### Dilatometría

El análisis termodilatométrico del ladrillo AL2 presenta una curva sin dilataciones ni contracciones hasta 300°C donde comienza a dilatar (Fig. 3.1-43). La existencia de cuarzo en la muestra se infiere por una mayor dilatación a 575°C ( $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$ ). La presencia de carbonatos en el análisis dilatométrico se deduce por la gran contracción de la muestra que comienza a 750°C y progresa hasta 900°C, debido a la descomposición de los carbonatos presentes. A partir de 900°C la muestra comienza a dilatarse de nuevo con el aumento de la temperatura debido a la formación de silicatos cálcicos, gehlenita y diopsido. La Tabla 3.1-89 recoge todos los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica.

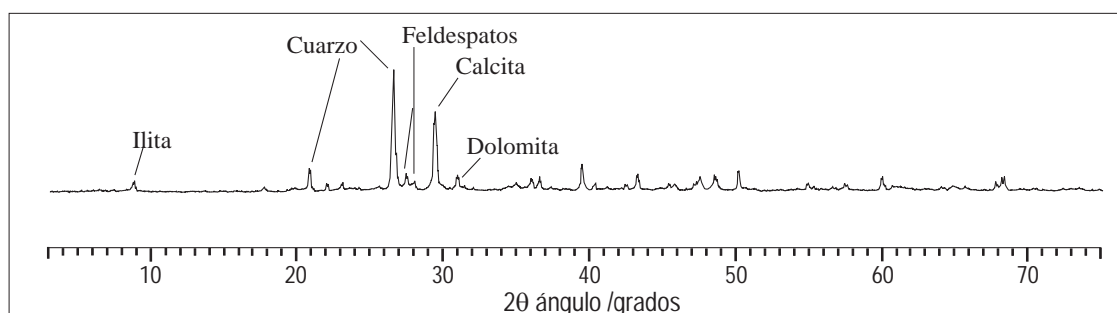
**Tabla 3.1-89.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra AL2

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
200 - 400	Dilatación	Deshidroxilación illita	illita
550- 575	> Dilatación	Paso $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$	cuarzo
750-900	gran contracción	Descomposición calcita	calcita
900-1000	gran dilatación	Cristalización	silicatos cálcicos

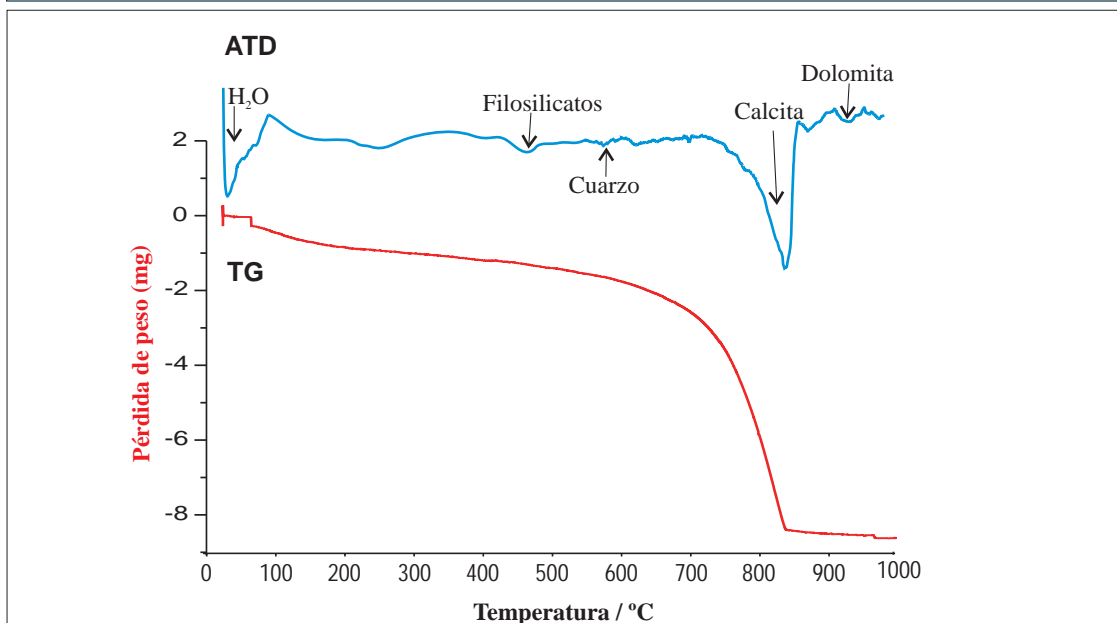
### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

La muestra AL2 tiene alta resistencia a compresión, una absorción de agua media y una succión baja. La porosidad de la muestra no es elevada y el diámetro medio de poro es medio. La Tabla 3.1-90 recoge los resultados obtenidos en estos ensayos.

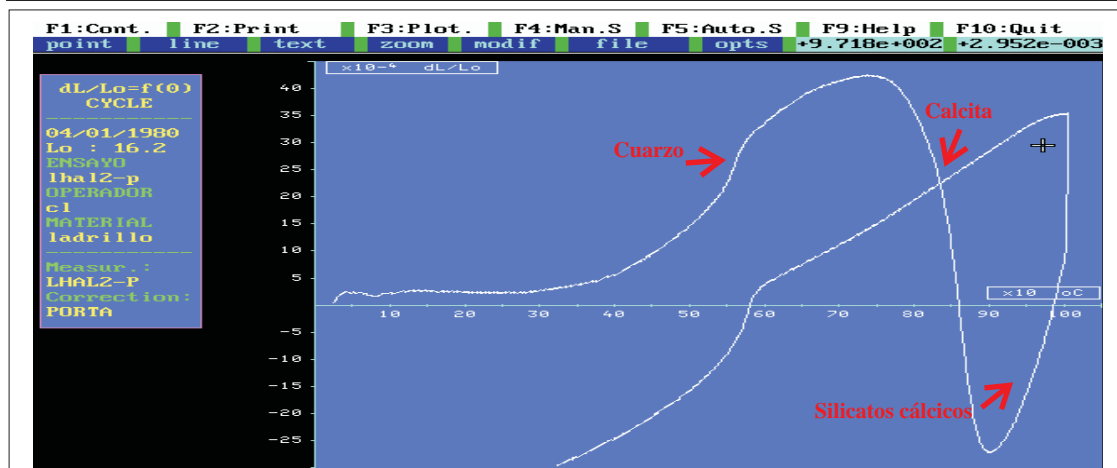
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL Y TECNOLÓGICA de Muestra AL2



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL



### ANÁLISIS DILATOMÉTRICO

Figura 3.1-43. Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo AL2

**Tabla 3.1-90.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra AL2

AL2	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	334,7	38,17	19,0	0,08	1,6	32,5	0,13

### Determinación de la temperatura de cocción

La presencia de dolomita sólo se detecta hasta el difractograma del recocido a 700°C. La muestra sin recocer contiene abundante illita y no presenta fases de alta temperatura, por lo que se deduce que la temperatura alcanzada por AL2 durante la cocción fue inferior a los 800°C. La gran cantidad de carbonatos que contiene la muestra, se evidencia por la reacción endotérmica a 830°C de la curva de ATD del ladrillo sin recocer (Fig. 3.1-44 y Tabla 3.1-91). La curva del recocido a 700°C muestra gran similitud con la original, y sólo a partir del recocido a 800°C es cuando se observan diferencias, corroborando así una temperatura de cocción inferior a 800°C.

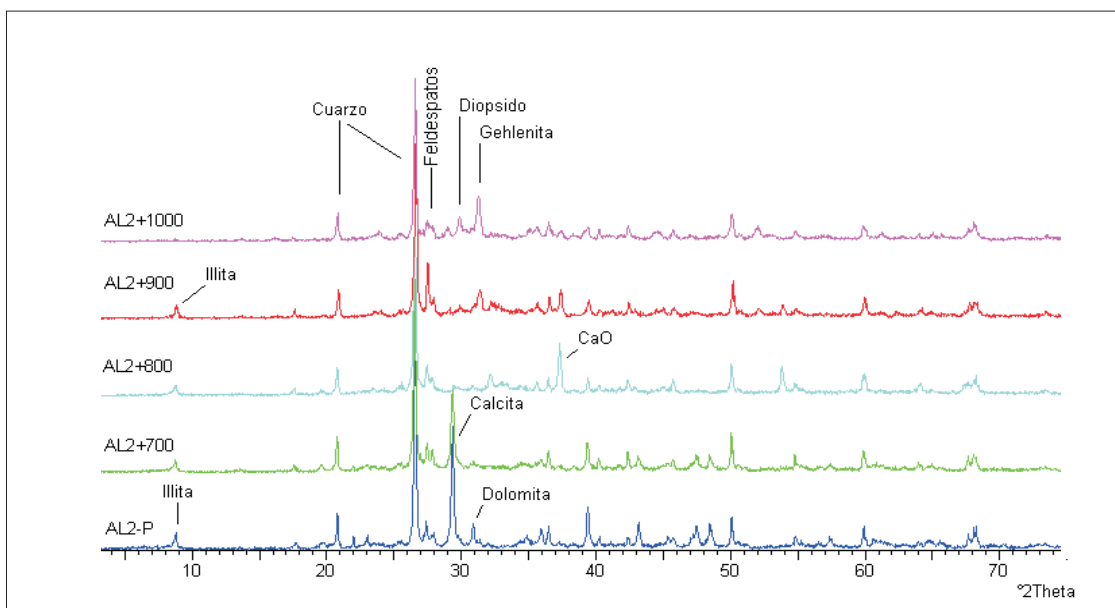
**Tabla 3.1-91.** Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico AL2

Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra AL2 sin recocer	Qtz / Fs / Cal / Dol / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 575°C= Qtz END 832°C= Cal END 920°C= Dol
700°	Qtz / Fs / Cal / Dol / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 575°C= Qtz END 826°C= Cal END 920°C= Dol
800°	Qtz / Fs / Ill / Ca(OH) <sub>2</sub>	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 576°C= Qtz END 455°C= Ca(OH) <sub>2</sub>
900°	Qtz / Fs / Ill / Ca(OH) <sub>2</sub> / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 577°C= Qtz END 440°C= Ca(OH) <sub>2</sub>
1000°	Qtz / Fs / Gh /Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 577°C= Qtz

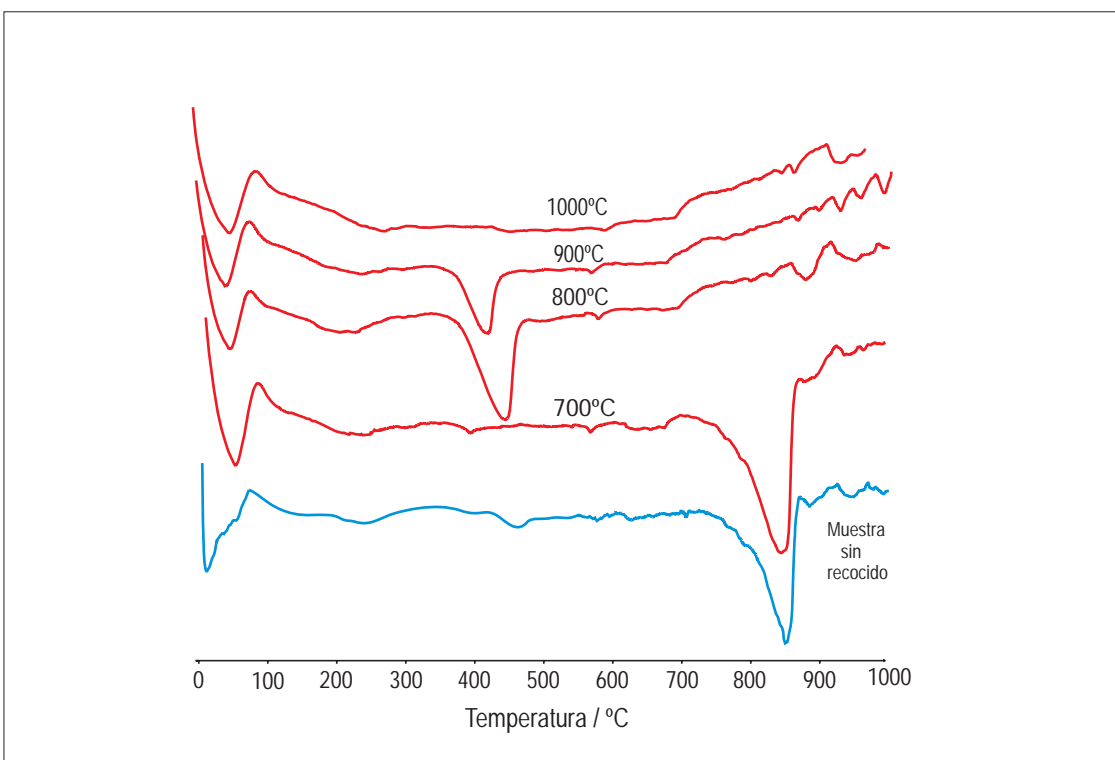
**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **Ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (Referencias según Kretz, 1989). **END**: Reacción Endotérmica



## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra AL2



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de AL2



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de AL2

**Figura 3.1-44.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo AL2

### III. Muestra AL1

---

#### Toma de muestras

El muestreo de AL1 se realizó en un lienzo islámico que, por su ubicación y morfología, se considera perteneciente al Alficén ó al – Hizám de la alcazaba islámica toledana, documentalmente datado en 930 (periodo constructivo Islámico).

El conjunto de ladrillos y argamasa seleccionado se situa en la coronación del muro, sobre su haz occidental (interior). Al lienzo islámico muestreado le faltan los machones en las esquinas, y tiene aproximadamente 1,64 m de espesor. Discurre en dirección sur – norte, con ligera derivación desde el sur–sureste hacia el nor–noroeste, paralelo al lienzo de muralla islámico documentado en esta misma excavación, generando entre ambos un espacio interior que se ha interpretado como parte de un jardín aterrazado.

El muro está construido tomando como referencia la orientación del lienzo de muralla islámico que cerraría el lado oriental de la Alcazaba islámica de Toledo respecto a la medina; documentalmente se sabe que Abderramán III repara o levanta de nueva planta el llamado “*ceñidor*” (al – Hizám o Alficén) en 930, por lo que se consideraría islámico califal de esta misma fecha.

La fábrica está formada por hiladas de mampostería corrida enmarcadas por verdugadas simples de ladrillo (generalmente dispuesto “*a tizón*”); el aglutinante de la fábrica es barro, estando calicastro en las haces (Fig. 3.1-45).

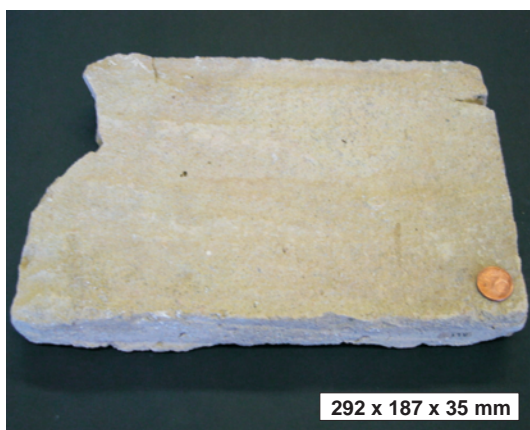
## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra AL1



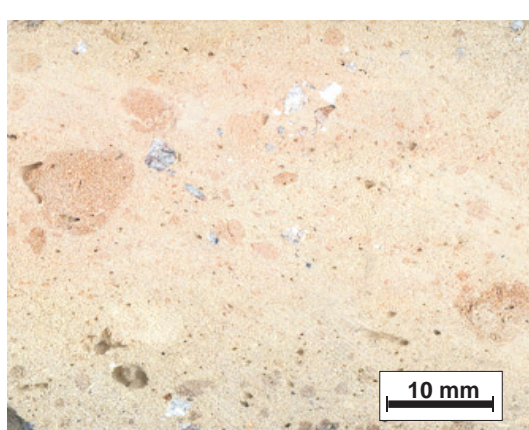
Alcázar de Toledo



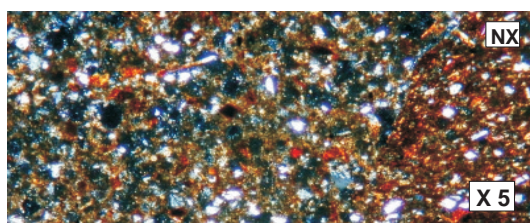
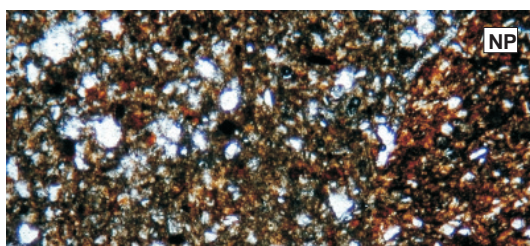
Toma de muestra



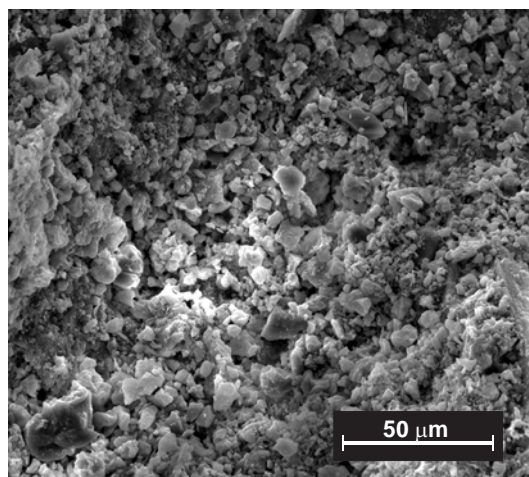
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

**Figura 3.1-45.** Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de AL1 (S.X)

### Descripción visual y control dimensional

Superficialmente la muestra AL1 presenta una coloración gris clara con algunas zonas más oscuras y con un punteado negro. En la Tabla 3.1-92 se indican sus dimensiones. La sección transversal permite ver la coloración interna del ladrillo que además presenta intensos flujos de vitrificación de diferentes tonalidades, algunas color beige-crema y otras rosa salmón (Fig. 3.1-45). Los granos detríticos son escasos y pequeños. Lo más característico del interior de la muestra son las chamotas de diversos tamaños y de tonos marrones y rojizos.

**Tabla 3.1-92.** Dimensiones y color del ladrillo histórico AL1

Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
AL1	292 ± 1	187 ± 1	35 ± 2	Y= 34,5 x= 0,3854 y= 0,3673	Beige-rosa	Abundantes chamotas Intensos flujos de vitrificación de diferentes tonalidades

### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida

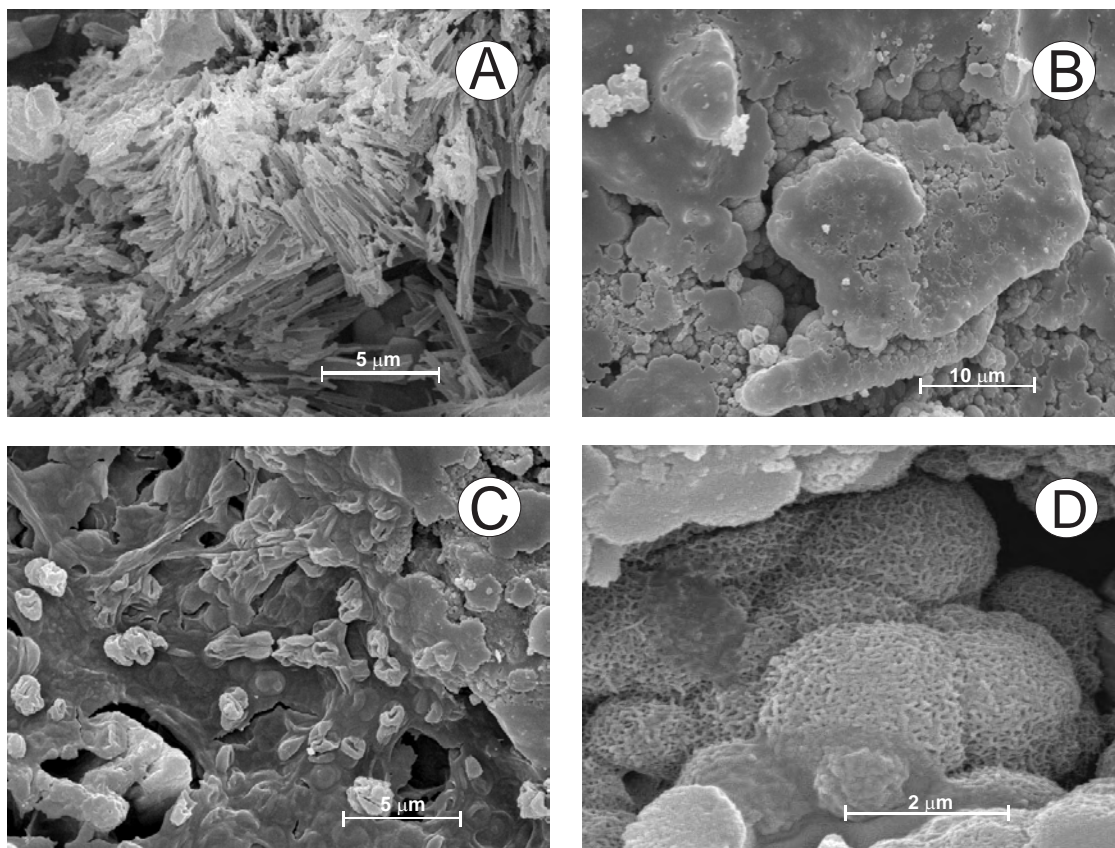
Los porfidoblastos de cuarzo y feldespato de grano muy fino de la muestra AL1 son abundantes, heterogranulares y con bordes subredondeados. También se observan carbonatos, moscovitas y biotitas (Fig. 3.1-45). La matriz tiene colores pardos verdosos y marrones oscuros con tonalidades marrones rojizas y algunas zonas grisáceas que corresponden a restos de mortero. Estos colores indican una temperatura de cocción media - alta. Se observa abundante porosidad en la muestra, tanto abierta como cerrada.

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La textura parece bastante homogénea y se presenta de un modo apelmazado, a través de la cual se dejan ver abundantes microporos. No se aprecian signos de fusión entre los granos minerales y la matriz. Se observan algunos poros de desgasificación de carbonatos (Fig. 3.1-45).



### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra AL1



**Figura 3.1-46.** (A) Cristales de aragonito corroídos; (B) Biofilm (película orgánica) tapizando la superficie de AL1; (C) Asociación de líquenes-algas-bacterias; (D) Micro-nódulos de manganeso sobre la superficie del ladrillo.

La muestra de ladrillo AL1 presenta huellas de alteración biológicas; se trata de abundantes películas orgánicas tapizando la superficie del ladrillo, asociadas con líquenes, algas y bacterias (Fig. 3.1-46B y C, respectivamente). Como la muestra AL2, también contiene micro-nódulos de manganeso, pero en este caso en mayor proporción y en forma masiva bajo la película orgánica en toda la superficie del ladrillo, dando la sensación de que precipitan a partir de este biofilm (Fig. 46B y D, respectivamente). También contiene huellas de alteración físico-químicas como corrosiones y disoluciones en cristales de calcita y aragonito (Figura 3.1-46E).

### Difracción de rayos X (DRX)

La muestra AL1 contiene cuarzo, anortita, albita, calcita, illita, diopsido y gehlenita (Fig. 3.1-47). La Tabla 3.1-93 recoge los minerales identificados, así como sus ángulos de difracción.

**Tabla 3.1-93.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico AL1

Ángulo de difracción (2 $\theta$ )	Mineral
9	illita
20,9	cuarzo
26,6	cuarzo
27,2	anortita (Fto. Ca)
27,8	albita (Fto. Na)
29,3	calcita
29,9	diopsido
31,3	gehlenita

### Análisis Térmico diferencial (ATD)

Los ATD de la muestra AL1 indican la deshidratación antes de 100°C, un pico endotérmico a 576° C por transición de fase del cuarzo, una reacción endotérmica a 812 °C atribuida a la descomposición de calcita, y la deshidroxilación de la illita a 502°C. Además se observa una reacción exotérmica alrededor de 900 °C que corresponde a la formación de silicatos cálcicos (Fig. 3.1-47).



La Tabla 3.1-94 indica las temperaturas a las que se han producido las reacciones, y las especies minerales implicadas.

**Tabla 3.1-94.** Tipos de reacciones producidas en la muestra AL1 durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción		Mineral / Sustancia
86,7	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
501,8	Endotérmica	Deshidroxilación	grupos OH (illita)
576,7	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
812,3	Endotérmica	Descomposición calcita	calcita
900	Exotérmica	Cristalización	silicatos cálcicos

### Análisis termogravimétrico (ATG)

La curva termogravimétrica del ladrillo AL1 muestra tres pérdidas importantes de peso cuando se calienta la muestra hasta 1000°C (Tabla 3.1-95 y Fig. 3.1-47). La primera pérdida corresponde a procesos de deshidroxilación, y las otras a la descomposición de los carbonatos. La pérdida total de peso es del 9,8%.

**Tabla 3.1-95.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra AL1 durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-690	filosilicatos	Deshidroxilación	3,6
690-816	filosilicatos	Deshidroxilación	5,9
816-1000	calcita	Descarbonatación	0,3
110-1000	TOTAL		9,8

### Fluorescencia de rayos X (FRX)

La Tabla 3.1-96 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo AL1. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-96.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico AL1

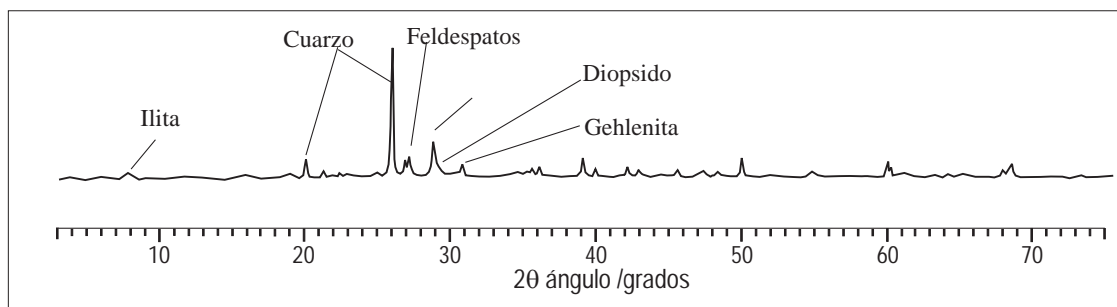
Óxidos	Concentración (%)
	Muestra AL1
SiO <sub>2</sub>	51,6

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra AL1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,5
CaO	14,0
MgO	2,74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,14
K <sub>2</sub> O	3,42
Na <sub>2</sub> O	0,75
TiO <sub>2</sub>	0,57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,009
MnO <sub>2</sub>	0,07
ZrO <sub>2</sub>	0,032
SO <sub>3</sub>	0,45
ZnO	0,01
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002
Rb <sub>2</sub> O	0,019
SrO	0,046
PbO	0,009
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,003
BaO	0,049
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,059
ThO <sub>2</sub>	-
Cl	0,022
Cu	-
Co	0,007
Tl	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	9,05

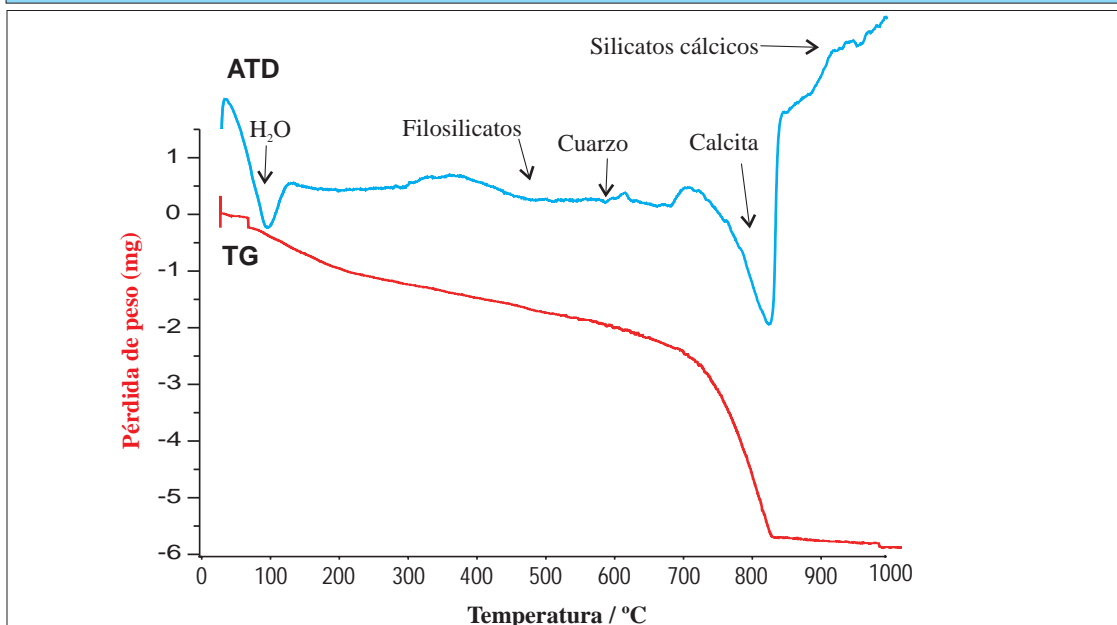
### Dilatometría

En el análisis termodilatométrico se aprecia contracción desde 100°C hasta 300°C por pérdida de agua de cristalización. A partir de esta temperatura la muestra comienza a dilatar (Fig. 3.1-47).

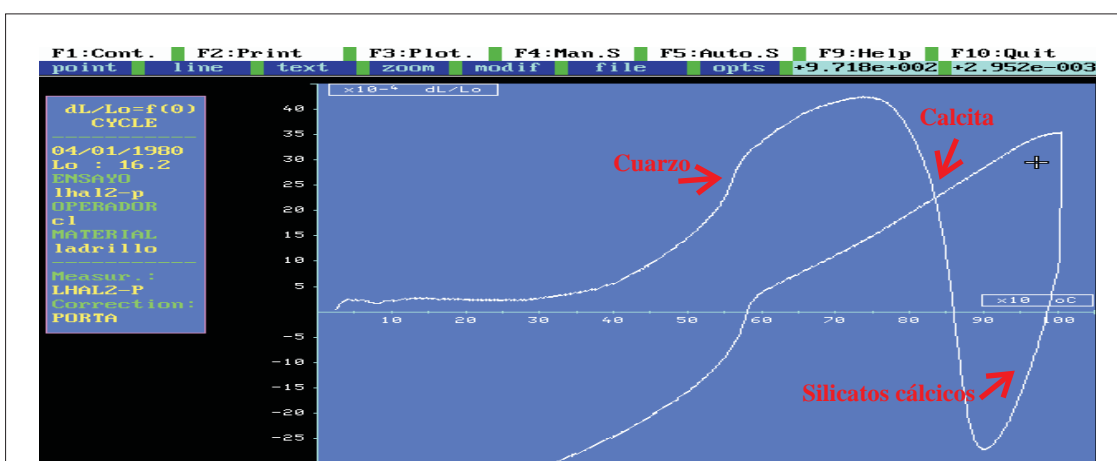
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL Y TECNOLÓGICA de Muestra AL1



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO



### ANÁLISIS DILATOMÉTRICO

Figura 3.1-47. Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo AL1

El incremento de dilatación a 576°C, corresponde con la transformación de  $Q_{\alpha}$  en  $Q_{\beta}$ . De 700°C a 900°C la muestra contrae mucho por la descomposición de calcita y seguidamente empieza a dilatar con la formación de silicatos y aluminosilicatos cálcicos. La Tabla 3.1-97 indica todos los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica.

**Tabla 3.1-97.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra AL1

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
100 - 300	Contracción	Deshidroxilación	grupos OH
550 - 575	> Dilatación	Paso $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$	cuarzo
700 - 900	Contracción	Descomposición	calcita
900 - 1000	Dilatación	Cristalización	silicatos cálcicos

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

La resistencia a compresión de AL1 es algo más baja que la de las otras dos muestras del Alcázar analizadas, no obstante presenta una alta resistencia. La absorción de agua es media y la succión es baja. El porcentaje de porosidad es bastante alto aunque el diámetro medio de poro es pequeño. La Tabla 3.1-98 muestra estos resultados.

**Tabla 3.1-98.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra AL1

Propiedades físicas							
AL1	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	255,7	41,26	18,5	0,07	1,6	35,6	0,07

### Determinación de la temperatura de cocción

Los difractogramas de AL1 tienen picos de illita, que se mantienen incluso hasta en los recocidos a 1000°C. La muestra sin recocer también tiene calcita, gehlenita y diopsido, aunque este último en pequeña cantidad. La intensidad de la reflexión de la gehlenita se mantiene constante hasta el recocido a 800°C, y a partir de esta temperatura

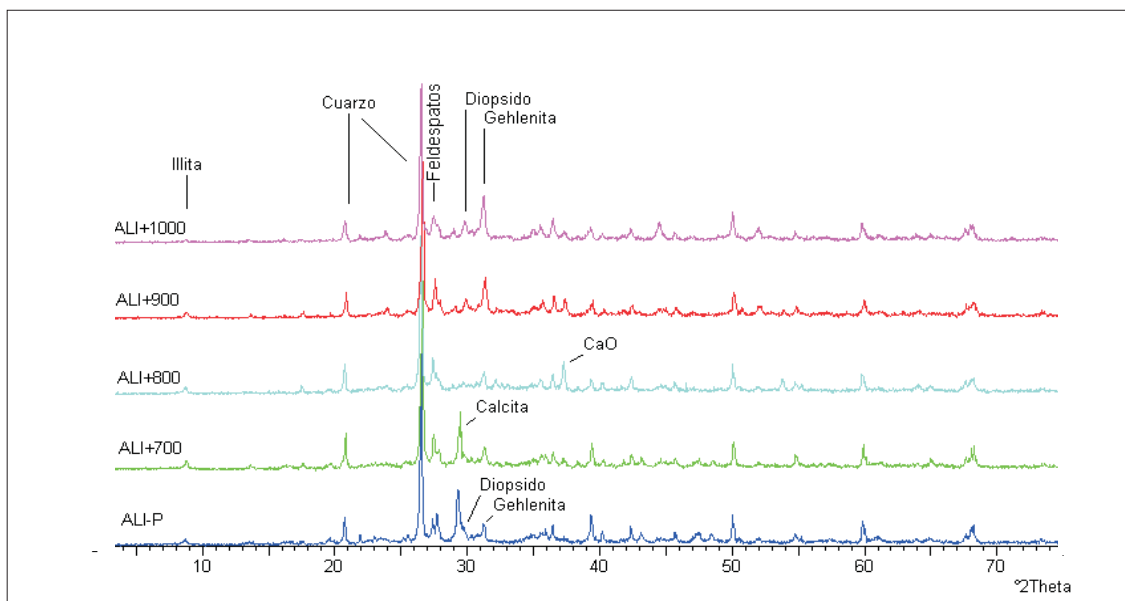
comienza a aumentar (Fig. 3.1-48). La calcita existente puede ser de origen primario puesto que descompone por encima de 800°C. El ladrillo AL1 podría haberse formado alrededor de 800°C, entre el límite superior de la descomposición térmica de la calcita y el límite inferior del comienzo de la formación de síntesis de gehlenita. La Tabla 3.1-99 recoge los minerales y reacciones detectadas mediante DRX y ATD, de la muestra AL1 y sus recocidos.

**Tabla 3.1-99.** Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico AL1

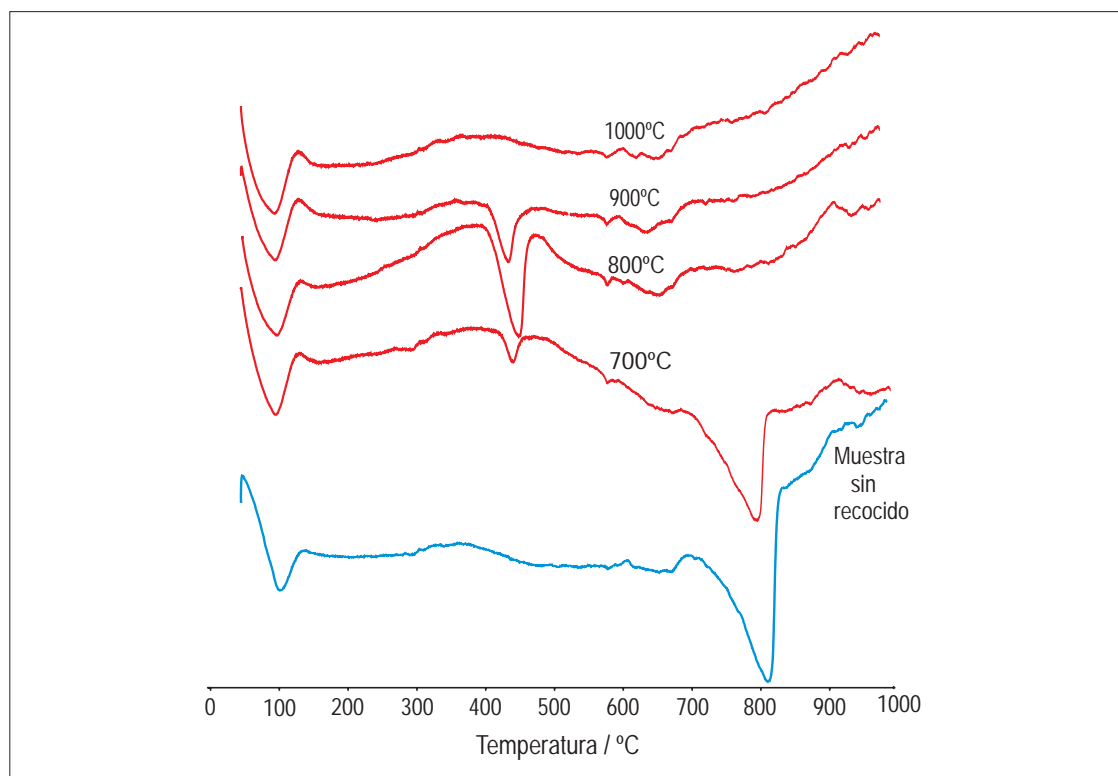
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra AL1 sin recocer	Qtz / Fs / Gh / Di / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 574°C= Qtz END 800°C= Cal EXO 909 °C= silicatos cálcicos
700°	Qtz / Fs / Gh / Di / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 576°C= Qtz END 795°C= Cal END 425°C= Ca(OH) <sub>2</sub> EXO 909 °C= silicatos cálcicos
800°	Qtz / Fs / Gh / Di / Ill / Ca(OH) <sub>2</sub>	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 578°C= Qtz END 433°C= Ca(OH) <sub>2</sub> EXO 909 °C= silicatos cálcicos
900°	Qtz / Fs / Gh / Di / Ill / Ca(OH) <sub>2</sub>	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 576°C= Qtz END 426°C= Ca(OH) <sub>2</sub>
1000°	Qtz / Fs / Gh / Di / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 578°C= Qtz

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **Ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (*Referencias según Kretz, 1989*). **END**: Reacción Endotérmica

## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra AL1



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de AL1



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de AL1

**Figura 3.1-48.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo AL1.



### **3.1.9. Fábrica de Armas (Villa Romana): Muestra RFA**

#### **Toma de muestras**

Dentro de los escasos restos de edificios de época romana que se conservan en Toledo, los de las ruinas de la villa romana descubiertos a principios de este siglo en la Fábrica de Armas, se consideran los más importantes y representativos de los conocidos en la ciudad.

Los ladrillos fueron muestreados de las propias estructuras originales del edificio romano, para tener certeza de que su origen se sitúa cronológicamente en el momento de construcción de la villa.

Las ruinas se encuentran a unos 3,5 m de profundidad bajo un forjado de hormigón que existe en el extremo meridional del recinto de la antigua Fábrica de Armas (en la actualidad Campus Universitario), a escasos metros de la valla de separación con la Consejería de Obras Públicas de Castilla – La Mancha.

La muestra RFA se ha recogido de dos de las estructuras que componen las ruinas, como son, el muro que conserva mayor altura, situado en el lado noreste y la base de la fuente de la que se muestreó uno de los dos mosaicos.

Según los estudios que se han realizado sobre la tipología de los mosaicos, su origen podría situarse hacia la segunda mitad del siglo III y la primera del IV.

Las estructuras que hoy pueden contemplarse son una pequeña parte de las estancias de un gran edificio perteneciente a alguno de los nobles hispano – romanos del Bajo Imperio. Se trata de los restos de una fuente y de varias de las habitaciones de carácter privado de la villa (Fig. 3.1-49).

Se ha recogido un ladrillo completo, de grandes dimensiones y otros tres incompletos con dimensiones más comunes. Uno de estos últimos procede del muro nordeste, mientras que el resto son de la fuente.

### MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra RFA



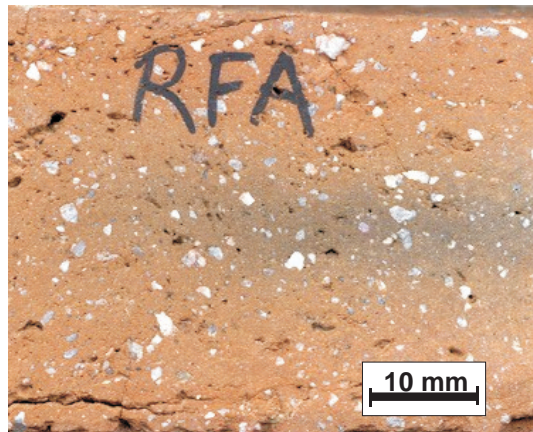
RESTOS VILLA ROMANA (FABRICA DE ARMAS)



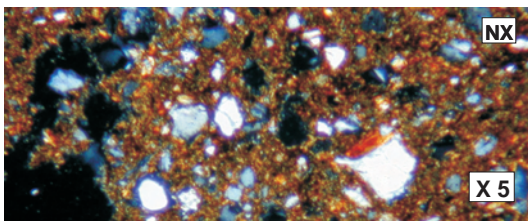
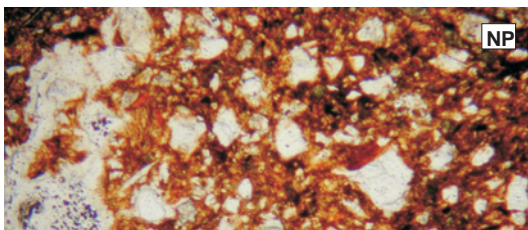
Toma de muestra



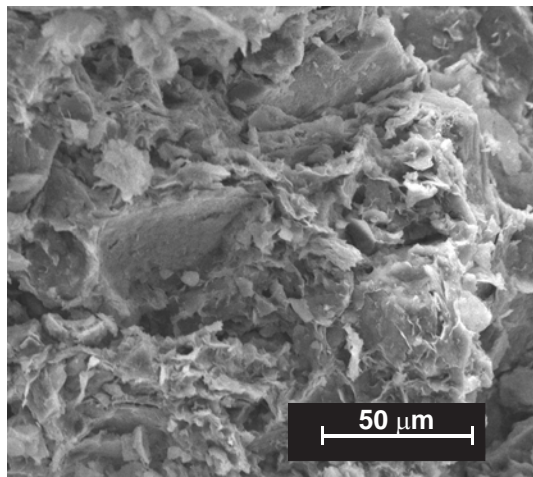
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

Figura 3.1-49. Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de RFA (S.III-IV)

### Descripción visual y control dimensional

La muestra de ladrillo RFA recogida presenta las mayores dimensiones de todas las muestras estudiadas (Tabla 3.1-100). Tiene restos superficiales de mortero y costras ennegrecidas (Fig. 3.1-49). En general presenta un buen estado de conservación, sin fisuras ni grietas y no le falta ningún fragmento.

Lo más característico del corte transversal es el corazón negro debido a su exposición en una atmósfera reductora durante la cocción. Consta de muchos granos detríticos de tamaños grueso, medio y fino. Su coloración marrón oscura es muy homogéa.

**Tabla 3.1-100.** Dimensiones y color del ladrillo histórico RFA

Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
RFA	436 ± 1	152 ± 1	64 ± 2	Y= 16,3 x= 0,3799 y= 0,3651	Marrón oscuro	Corazón negro en el interior

### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida

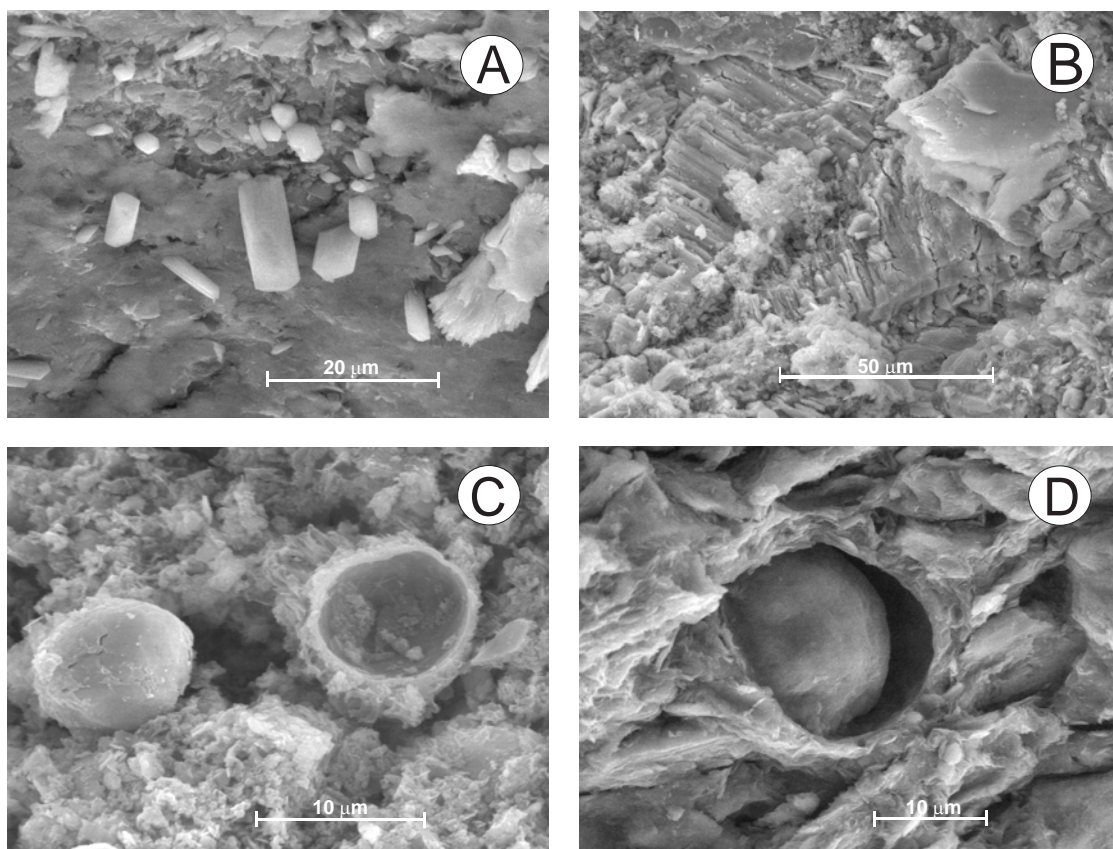
Los porfidoblastos de RFA son abundantes, heterogranulares subredondeados y angulosos de cuarzo y tabulares de feldespato de grano fino-medio y algunos de grano grueso (Fig. 3.1-49). La matriz tiene colores negros y marrones oscuros que indican una elevada temperatura de cocción. No se observa mucha porosidad en la muestra.

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La muestra RFA tiene muchos granos detríticos de gran tamaño, englobados en la matriz de composición originalmente esmectítica, sin la típica porosidad de desgasificación. Se infiere inicio de fusión porque el contacto entre los granos minerales y la matriz es muy difuso (Fig. 3.1-49). El ladrillo presenta re-precipitaciones cristalinas de calcita y yeso (Fig. 3.1-50A y B, respectivamente), y abundantes corrosiones y precipitaciones de nódulos de calcita y sílice (Fig. 3.1-50C y D, respectivamente). La muestra no contiene ninguna huella de alteración biológica.



### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra RFA



**Figura 3.1-50.** (A) Cristales de calcita en el interior del ladrillo RFA; (B) Cristales de yeso en la superficie; (C) Nódulo de calcita a la izquierda; aparente recubrimiento del nódulo a la derecha, en la superficie del ladrillo; (D) Nódulo de sílice en el interior.

### Difracción de rayos X (DRX)

La muestra RFA contiene cuarzo, anortita, albita, diopsido, hematites, calcita en escasa cantidad e illita (Fig. 3.1-51). La Tabla 3.1-101 recoge los minerales identificados, así como sus ángulos de difracción.

**Tabla 3.1-101.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico RFA

Ángulo de difracción (2 $\theta$ )	Mineral
9	illita
13,6	feldespatos
21	cuarzo
26,6	cuarzo
27,4	anortita (Fto. Ca)
28	albita (Fto. Na)
29,1	calcita
29,9	diopsido
33,1	hematites

### Análisis térmico diferencial (ATD)

Los ATD de RFA indican mediante tres reacciones endotérmicas, su deshidratación antes de 100°C, la transformación polimórfica del cuarzo a 573° C y la descomposición de calcita a 767 °C (Fig. 3.1-51). La pequeña reacción exotérmica a 865°C se atribuye a la formación de diopsido a partir de carbonatos dolomíticos en un medio de fluidos silicatados. La Tabla 3.1-102 muestra las temperaturas a las que se han producido los mínimos y máximos de estas reacciones, los procesos que han tenido lugar durante las mismas y las especies minerales implicadas.

**Tabla 3.1-102.** Tipos de reacciones producidas en la muestra RFA durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción		Mineral / Sustancia
76,9	Endotérmica	deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
572,7	Endotérmica	paso $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$	cuarzo
767,3	Endotérmica	descomposición	calcita
871,7	Exotérmica	cristalización	diopsido

### Análisis termogravimétrico (ATG)

La curva termogravimétrica del ladrillo RFA muestra dos pérdidas de peso importantes cuando la muestra es sometida a calentamiento hasta 1000°C (Tabla 3.1-103 y Fig. 3.1-51). La primera pérdida corresponde a procesos de deshidroxilación, y la segunda a la descomposición de los carbonatos. La pérdida total de peso es del 2,2%.

**Tabla 3.1-103.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra RFA durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-709	filosilicatos	Deshidroxilación	1,8
709-1000	filosilicatos	Deshidroxilación	0,4
110-1000	TOTAL		2,2

### Fluorescencia de rayos X (FRX)

La Tabla 3.1-104 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo RFA. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-104.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico RFA

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra RFA
SiO <sub>2</sub>	67,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,8
CaO	2,11
MgO	1,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,22
K <sub>2</sub> O	4,31
Na <sub>2</sub> O	1,08
TiO <sub>2</sub>	0,61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,009
MnO <sub>2</sub>	0,1
ZrO <sub>2</sub>	0,034
SO <sub>3</sub>	0,2
ZnO	0,014
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003



	Concentración (%)
Rb <sub>2</sub> O	0,027
SrO	0,022
PbO	0,008
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002
BaO	0,071
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,051
ThO <sub>2</sub>	0,003
Cl	0,41
Cu	-
Co	-
Ti	trazas
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	2,35

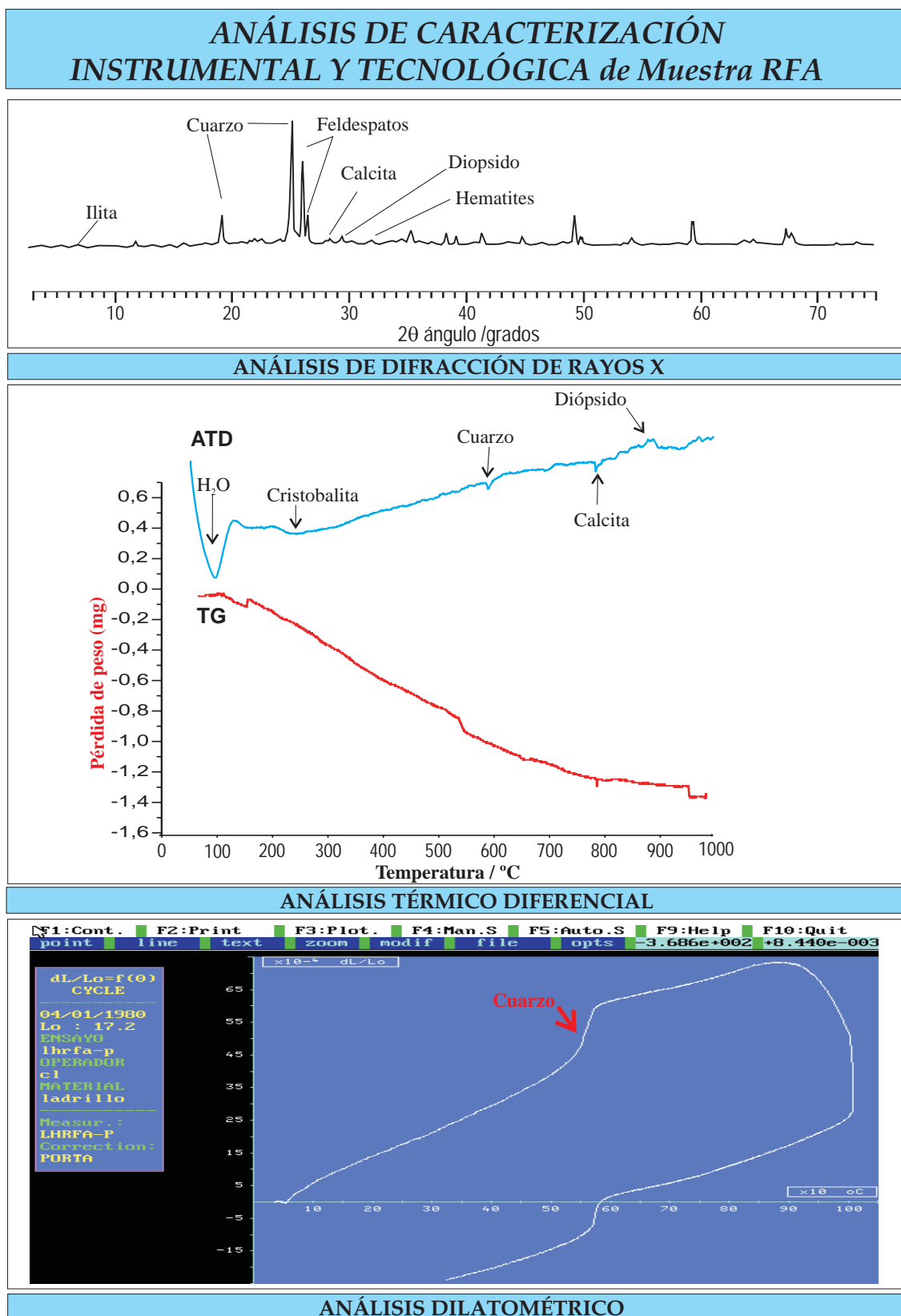
### Dilatometría

En el análisis termodilatométrico de RFA no se detecta deshidratación, ni liberación de agua de cristalización; la curva sigue una dilatación progresiva a medida que asciende la temperatura hasta alcanzar 573°C, donde se produce una mayor pendiente por el cambio de fase del cuarzo y la dilatación que este proceso conlleva (Fig. 3.1-51).

La descomposición de los carbonatos presentes en la muestra no queda reflejada en la curva. Sin embargo, se aprecia una fuerte contracción a partir de 900°C atribuida a la existencia de illita. La Tabla 3.1-105 recoge los intervalos de temperatura en los que se han producido variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica.

**Tabla 3.1-105.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra RFA

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
550 - 575	> Dilatación	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
900-1000	gran contracción	Descomposición	illita



**Figura 3.1-51.** Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo RFA

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

La muestra RFA tiene una resistencia a compresión muy elevada en comparación con el resto de muestras analizadas. La absorción y succión de agua son muy bajas, y la porosidad es también baja, aunque el diámetro medio de poro es medio. Hay que destacar de esta muestra su elevada densidad. La Tabla 3.1-106 recoge los resultados obtenidos en estos ensayos.

**Tabla 3.1-106.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra RFA

RFA	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	375,2	-	9,9	0,09	2,0	22,2	0,20

### Determinación de la temperatura de cocción

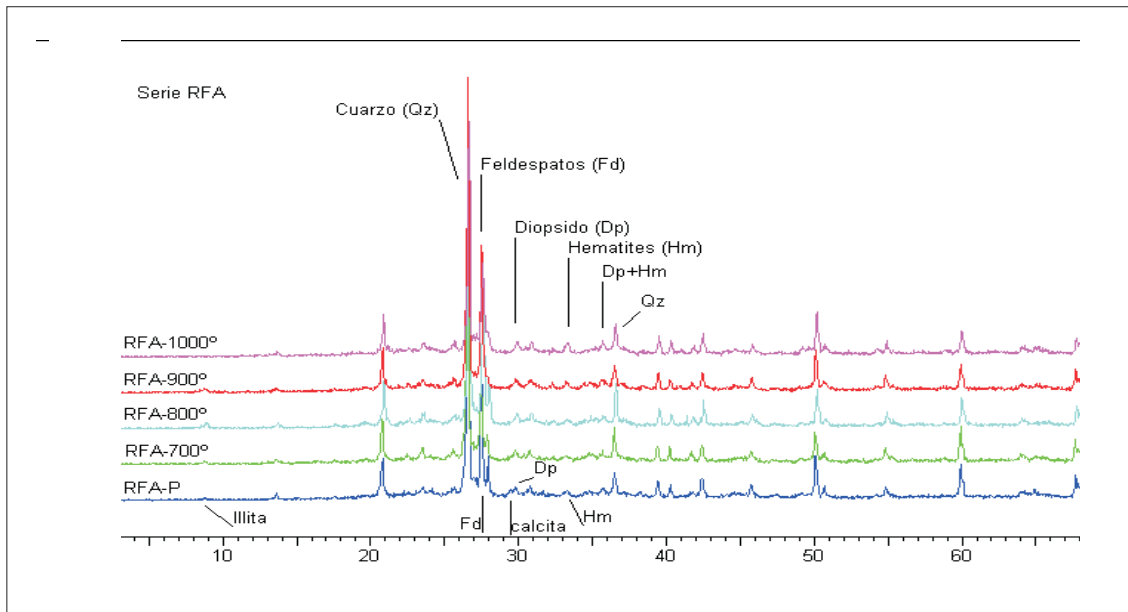
La presencia de diopsido y hematites en la muestra RFA sin recocer apunta hacia una temperatura de cocción por encima de los 900°C. El que haya illita implica que no se sobrepasó 915°C, por tanto se asigna una temperatura de cocción ligeramente superior a 900°C. La naturaleza de todas las fases se mantiene hasta el recocido a 1000°C, difractograma en el que se observa un ligero aumento de la reflexión de la hematites (Fig. 3.1-52). La calcita identificada por DRX, también se detecta por ATD, en una descomposición a 767°C, con un origen secundario. Las curvas de los análisis térmicos son muy similares entre sí, hasta la correspondiente al recocido a 900°C. Por lo que se corrobora una temperatura de cocción algo superior a 900°C. La Tabla 3.1-107 recoge los minerales y reacciones detectadas mediante DRX y ATD, de la muestra RFA y sus recocidos.

Tabla 3.1-107. Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico RFA

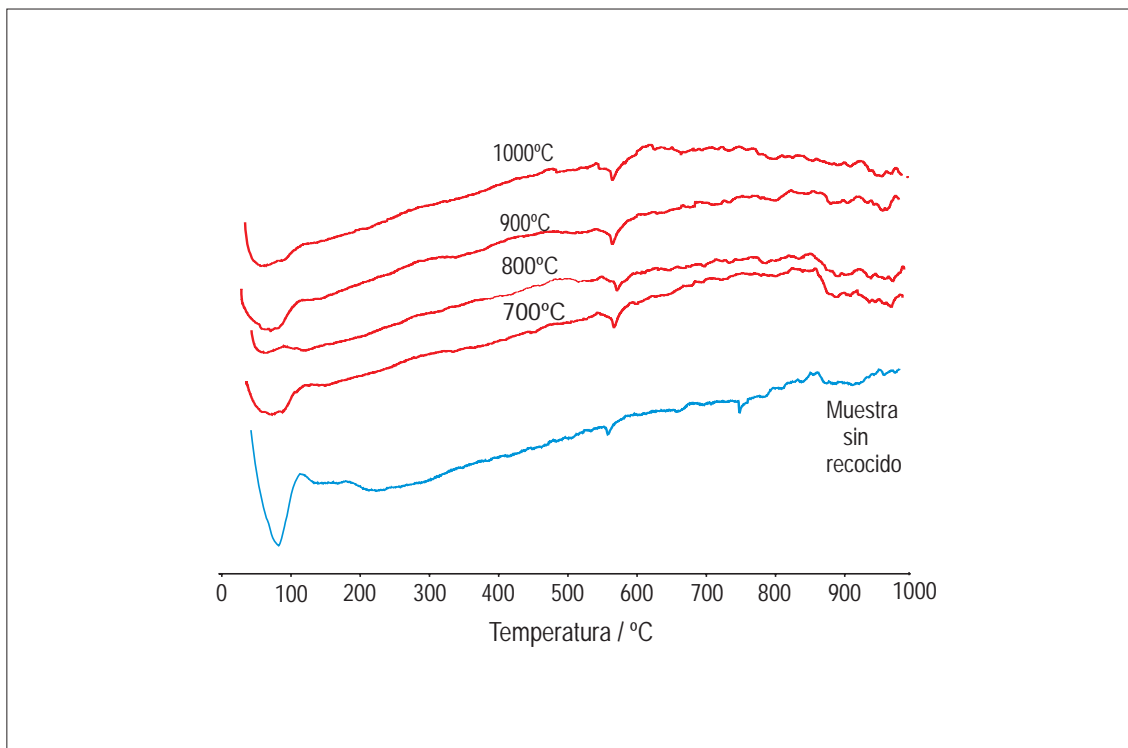
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra RFA sin recocer	Qtz / Fs / ill / Di / Hem / Cal	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 576°C= Qtz END 767°C= calcita EXO 872°C= diopsido
700°	Qtz / Fs / ill / Di / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 575°C= Qtz EXO 872°C= diopsido
800°	Qtz / Fs / ill / Di / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 574°C= Qtz EXO 872°C= diopsido
900°	Qtz / Fs / ill / Di / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 573°C= Qtz EXO 872°C= diopsido
1000°	Qtz / Fs / Di / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 577°C= Qtz EXO 872°C= diopsido

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (*Referencias según Kretz, 1989*). **END**: Reacción Endotérmica **EXO**: Reacción Exotérmica

## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra RFA



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de RFA



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de RFA

**Figura 3.1-52.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo RFA.

### **3.1.10. Termas Romanas de Cabrahigos (CAB, CAH)**

El muestreo se realizó en la Piscina romana de Cabrahigos, situada en el Paseo de la Rosa, 76, a las afueras de la ciudad Toledo. La muestra de ladrillos procede de los restos de estructuras enterradas bajo los cimientos del nuevo edificio instalado en el mismo lugar, aunque en los sótanos quedaron restos visibles de los muros del importante complejo termal.

Los ladrillos muestreados proceden de diferentes estructuras de unas termas romanas. Según el contexto estratigráfico en el que se hallaban estos ladrillos, la cronología de su fabricación y utilización podría situarse entre los siglos I y II D.C.

En el solar excavado se descubrió la mayor parte de una gran piscina de época romana que debió estar asociada a unas termas que estarían en funcionamiento durante la mayor parte del Alto y Bajo Imperio romano. Una vez abandonadas las termas, las piscinas fueron colmatadas con los escombros de las estructuras demolidas y sobre estos rellenos se levantaron pequeñas viviendas cuya cronología, tal vez, podría situarse dentro de la segunda mitad del siglo IV y el siglo V.

Las muestras están formadas por varios fragmentos de distinto tamaño, grosor y tipología, y corresponden a dos tipos distintos de estructuras.

#### **I. Muestra CAB**

---

##### **Toma de muestras**

La muestra CAB corresponde a los tabiques que se construían en paralelo a los muros de la piscina para que circulara entre ellos el aire caliente. Sólo se han podido obtener fragmentos de ladrillo (Fig. 3.1-53).



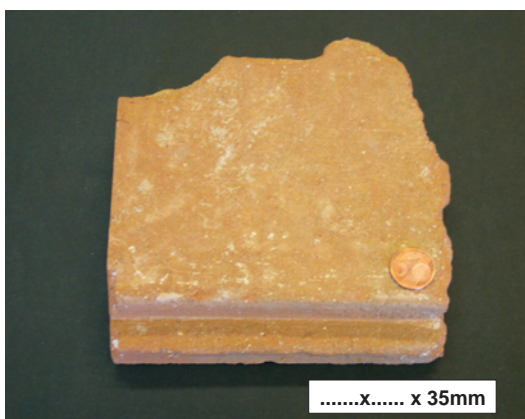
## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra CAB



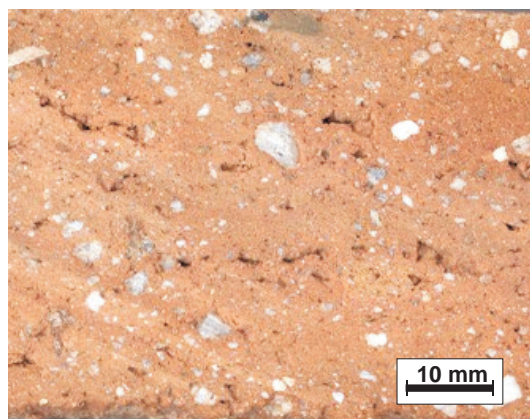
Termas Romanas Cabrahigos



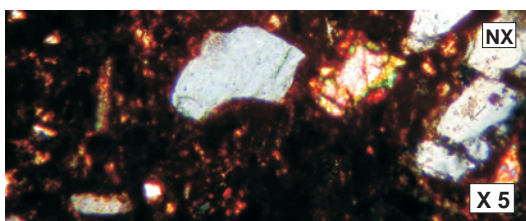
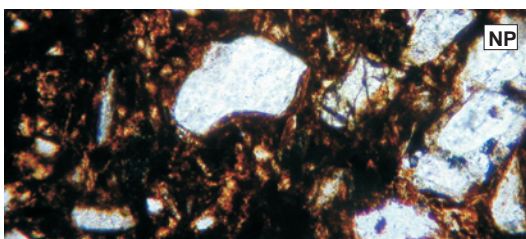
Toma de muestra



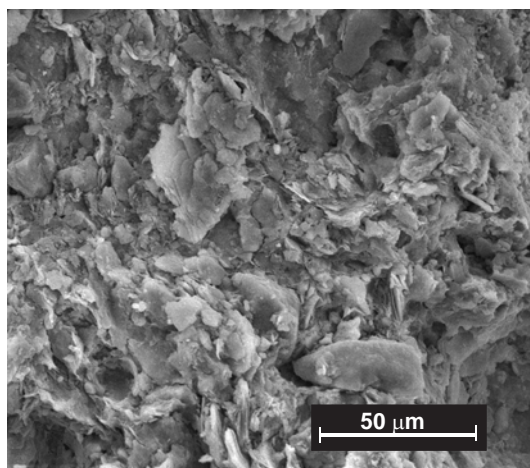
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

Figura 3.1-53. Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de CAB (S.I-II)

### Descripción visual y control dimensional

Superficialmente la muestra CAB tiene una coloración anaranjada muy uniforme y no presenta restos de mortero ni costras de alteración. En el corte transversal se observa que en la matriz están incluidos abundantes granos detríticos de tamaño fino, medio y grueso (Fig. 3.1-53). Al disponer sólo de fragmentos de muestra se desconocen las dimensiones de la soga y tizón de ladrillo. En la Tabla 3.1-108 se indican los índices CIE de color.

**Tabla 3.1-108.** Dimensiones y color del ladrillo histórico CAB

Muestra	Soga	Tizón	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
		(mm)				
CAB	-	-	35± 1	Y= 23,1 x= 0,4199 y= 0,3694	Naranja	Presencia de muchos detríticos

### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida

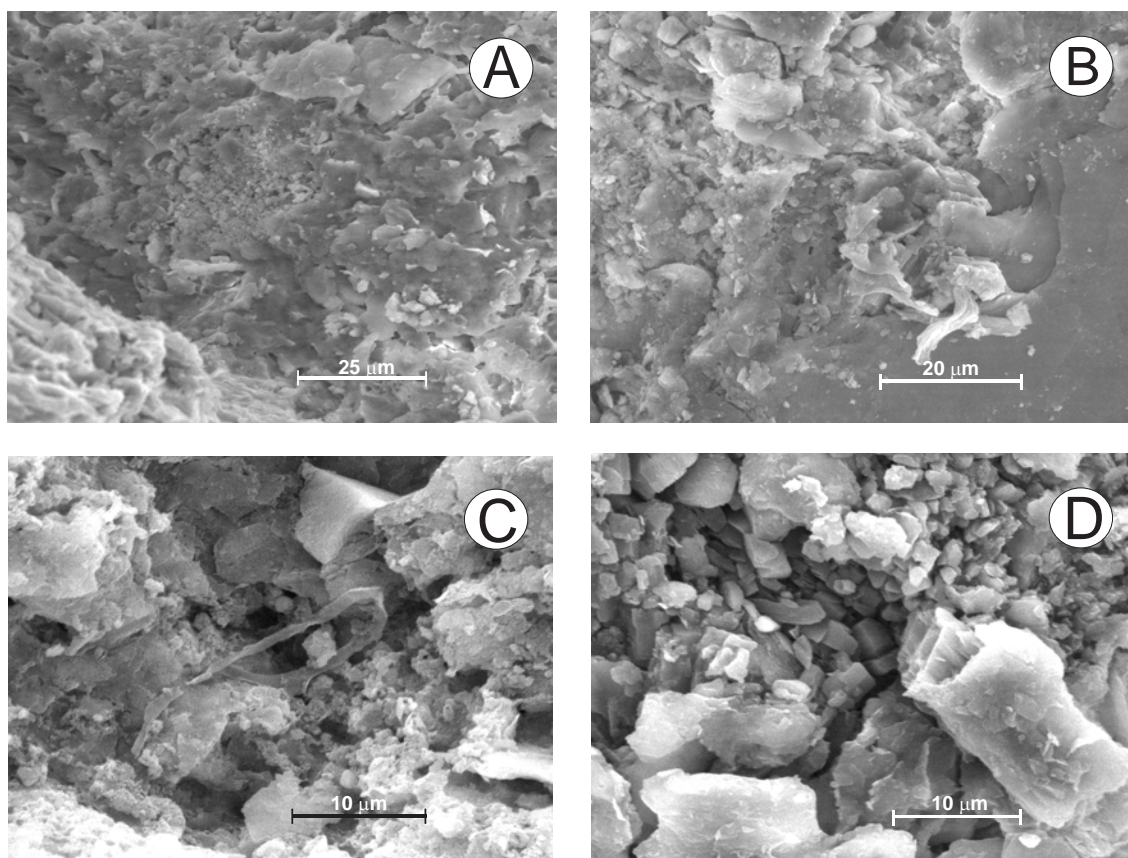
En la lámina delgada se observan abundantes porfidoblastos heterogranulares tabulares de feldespato de grano grueso, englobados en una matriz de color muy oscuro, casi negra con zonas rojizas, lo que indica una alta temperatura de cocción del ladrillo (Fig. 3.1-53).

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La textura de la muestra CAB es bastante uniforme y los contactos entre los granos minerales y la matriz son algo difusos. No se observa porosidad de desgaseificación y hay abundantes micas (Fig. 3.1-53).

Tiene escasas huellas de alteración, aunque existen algunas corrosiones o reprecipitaciones de cristales de yeso o calcita (Fig. 3.1-54A, 54B y 54D, respectivamente). La Fig. 3.1-54C muestra la presencia de una hifa en el interior del ladrillo.

### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra CAB



**Figura 3.1-54.** (A) Signos de corrosión en el interior de CAB; (B) Precipitación de cristales de yeso en la superficie del ladrillo; (C) Hifa de hongo en el interior de la muestra; (D) Cristales de calcita neoformada.

### Difracción de rayos X (DRX)

La muestra CAB tiene cuarzo, plagioclasas anortíticas y albíticas, indicios de calcita e illita (Fig. 3.1-55). La Tabla 3.1-109 indica los ángulos de difracción en los que se han detectado los minerales presentes en la muestra.

**Tabla 3.1-109.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico CAB

Ángulo de difracción (2θ)	Mineral
9	illita
21	cuarzo
26,6	cuarzo
27,2	anortita (Fto. Ca)
28	albita (Fto. Na)
29,1	calcita

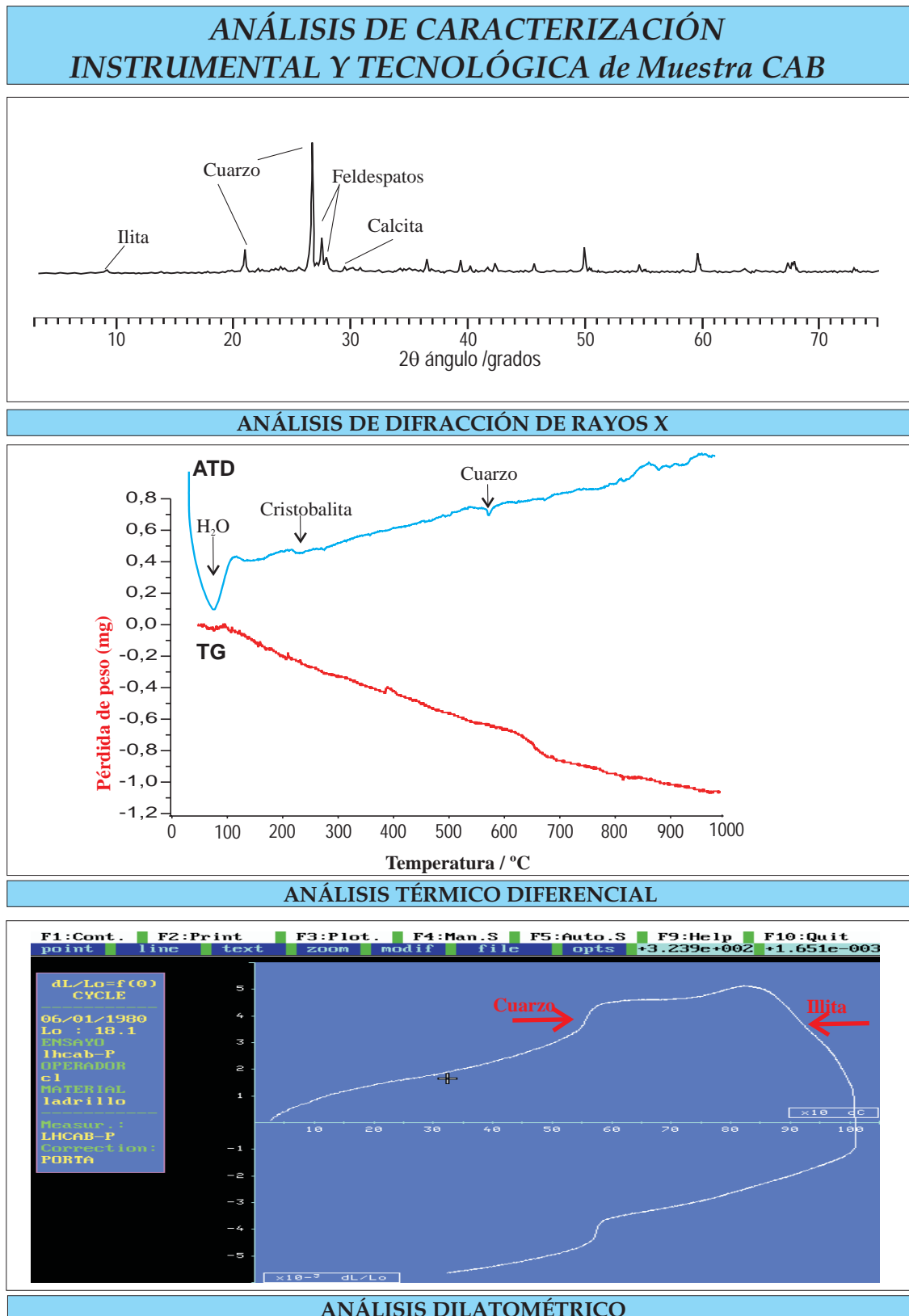
### Análisis térmico diferencial (ATD)

Los ATD de la muestra CAB detectan la misma deshidratación antes de 100°C que han experimentado el resto de las muestras al ser sometidas a calentamiento, así como la transformación polimórfica del cuarzo a 573°C. Una tercera reacción endotérmica a 234°C corresponde al cambio de fase de la cristobalita (Fig. 3.1-55). La Tabla 3.1-110 indica las temperaturas a las que se han producido los mínimos en estas reacciones endotérmicas, el proceso que ha tenido lugar y las especies minerales implicadas.

**Tabla 3.1-110.** Tipos de reacciones producidas en la muestra CAB durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción		Mineral / Sustancia
76,9	Endotérmica	deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
233,9	Endotérmica	paso Cr <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cristobalita
573,3	Endotérmica	paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo





**Figura 3.1-55.** Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo CAB

### Análisis termogravimétrico (ATG)

La curva termogravimétrica del ladrillo CAB muestra tres pérdidas de peso cuando la muestra es sometida a calentamiento hasta 1000°C (Tabla 3.1-111 y Fig. 3.1-55). Las dos primeras pérdidas corresponden a procesos de deshidroxilación, y tercera a la descomposición de los carbonatos. La pérdida total de peso es del 1,8%.

**Tabla 3.1-111.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra CAB durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-622	filosilicatos	Deshidroxilación	1,3
622-675	filosilicatos	Deshidroxilación	0,3
675-1000	calcita	Descarbonatación	0,2
110-1000	TOTAL		1,8

### Fluorescencia de rayos X (FRX)

La Tabla 3.1-112 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo CAB. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-112.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico CAB

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra CAB
SiO <sub>2</sub>	72,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,1
CaO	1,87
MgO	1,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,96
K <sub>2</sub> O	4,23
Na <sub>2</sub> O	1,39
TiO <sub>2</sub>	0,45
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
MnO <sub>2</sub>	0,043
ZrO <sub>2</sub>	0,035
SO <sub>3</sub>	0,044
ZnO	0,007



Óxidos	Concentración (%)
	Muestra CAB
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003
Rb <sub>2</sub> O	0,025
SrO	0,016
PbO	0,004
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002
BaO	0,057
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,026
ThO <sub>2</sub>	-
Cl	0,095
Cu	-
Co	-
Tl	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	1,43

### Dilatometría

El contenido de cuarzo en la muestra CAB se infiere por el acusado incremento de la pendiente de la curva de dilatación entre 550° y 575°C (Fig. 3.1-55). La gran contracción que se produce a partir de 850°C se atribuye a la presencia de illita, ya que la abundante presencia de K<sub>2</sub>O en la muestra, actúa de fundente provocando grandes contracciones a estas temperaturas. No hay reflejo de formación de silicatos cálcico-magnésicos, ya que la contracción producida continúa hasta 1000°C. La Tabla 3.1-113 recoge los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica.

**Tabla 3.1-113.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra CAB

Temperatura (°C)	Dilatación / Contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
450 - 550	Dilatación	deshidratación (agua cristalización)	H <sub>2</sub> O
550 - 575	> Dilatación	paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
850-1000	Contracción	descomposición	illita

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

La resistencia a la compresión de esta muestra no es muy elevada. Su absorción de agua es bastante baja y la succión alta. El porcentaje de porosidad es medio y el diámetro medio de poro es bajo. Cabe destacar en esta muestra su alta densidad. La Tabla 3.1-114 recoge los resultados obtenidos en estos ensayos.

**Tabla 3.1-114.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra CAB

Propiedades físicas							
CAB	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	211,8	56,6	12,6	0,1	1,9	25,1	0,07

### Determinación de la temperatura de cocción

CAB es otra muestra de ladrillo que, junto con AL2, sin recocer no contiene fases de alta temperatura, contando únicamente con la presencia de illita e indicios de calcita, lo que indica una temperatura de cocción por debajo de 850°C. Además se observa la cristalización de hematites en el difractograma del recocido a 900°C, por esto se infiere que en la cocción original no se sobrepasó esta temperatura. Esto también se deduce de las curvas de los análisis térmicos, ya que muestran gran similitud hasta la correspondiente al recocido a 900°C, en la que ya se aprecian diferencias (Fig. 3.1-56).

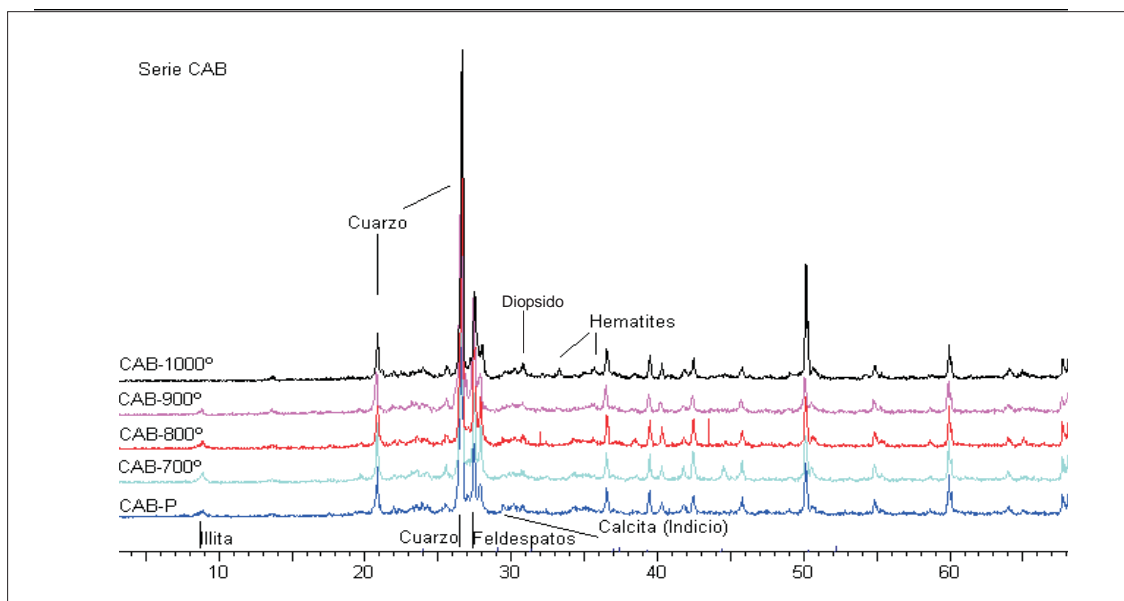
En este caso no sirve destacar la ausencia de gehlenita y diopsido en la muestra sin recocer, puesto que estas fases no cristalizaron en los recocidos de la muestra, debido al bajo contenido en calcita y dolomita en la materia prima. La Tabla 3.1-115 recoge los minerales y reacciones detectadas mediante DRX y ATD, de la muestra CAB y sus recocidos.

Tabla 3.1-115. Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico CAB

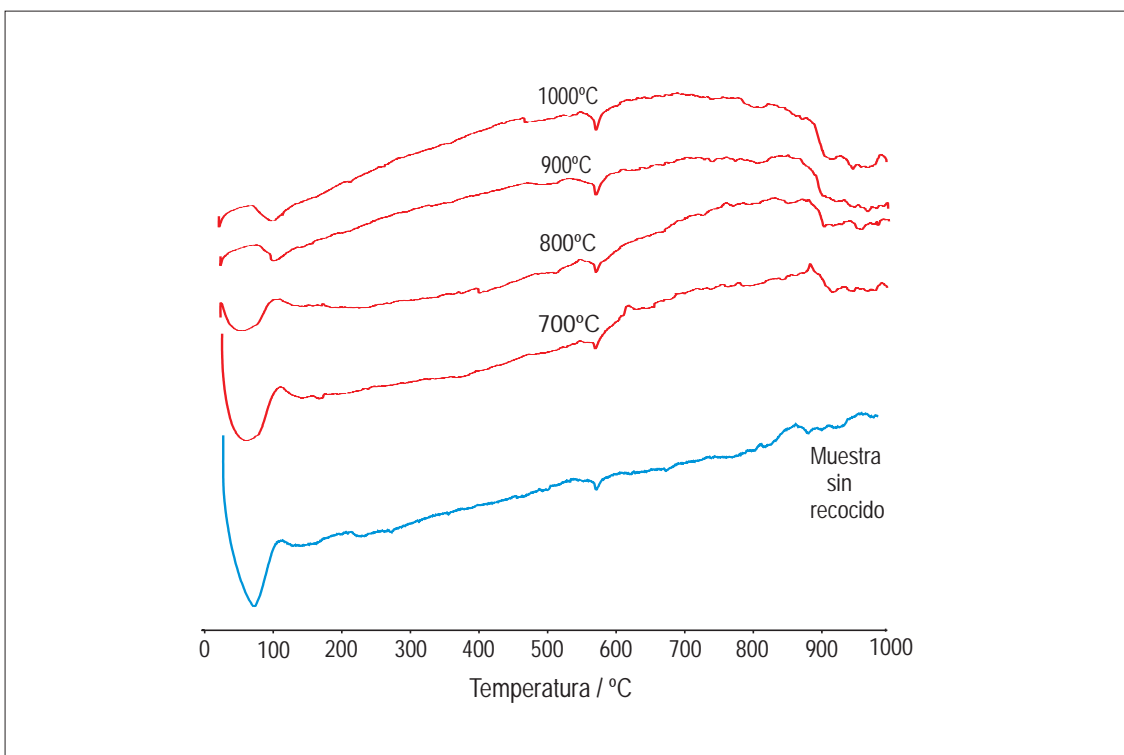
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra CAB sin recocer	Qtz / Fs / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 576°C= Qtz
700°	Qtz / Fs / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 575°C= Qtz
800°	Qtz / Fs / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 574°C= Qtz
900°	Qtz / Fs / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 573°C= Qtz
1000°	Qtz / Fs / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 577°C= Qtz

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **Ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (*Referencias según Kretz, 1989*). **END**: Reacción Endotérmica **EXO**: Reacción Exotérmica

## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra CAB



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de CAB



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de CAB

**Figura 3.1-56.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo CAB.

## II. Muestra CAH

### Toma de muestras

La muestra CAH formaba parte de dos pequeños pilares (suspensura) que se hallaban en el hipocausto sosteniendo los forjados y solerías de las salas de agua caliente que había en las termas romanas de cabrahigos.

### Descripción visual y control dimensional

La superficie de la muestra CAH tiene una tonalidad marrón clara y en algunas zonas aparecen restos de mortero blanco. Lo más característico de esta muestra se observa en el corte transversal, se trata de un fuerte corazón negro rodeado de una tonalidad granate (Fig. 3.1-57). Tiene muchos granos detríticos de tamaño fino, medio y grueso. Al disponer sólo de fragmentos de muestra se desconocen las dimensiones de la soga y tizón de ladrillo. Las medidas de la soga y los índices de color aparecen en la Tabla 3.1-116.

**Tabla 3.1-116.** Dimensiones y color del ladrillo histórico CAH

Muestra	Soga	Tizón (mm)	Grueso	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
CAH	-	-	75 ± 1	Y= 15,7 x= 0,3944 Y= 0,3587	granate	Muchos granos detríticos Corazón negro

### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida

La muestra CAH presenta abundantes porfidoblastos heterogranulares subredondeados y angulosos de feldespato de grano muy grueso, y cristales redondeados y subredondeados de cuarzo de grano medio, englobados en una matriz muy oscura, casi negra, que indica vitrificación (Fig. 3.1-57). Hay abundante macroporosidad.

## MUESTREO Y ANÁLISIS VISUAL de Muestra CAH



Termas Romanas Cabrahigos (Hipocausto)



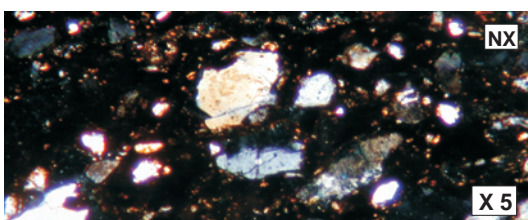
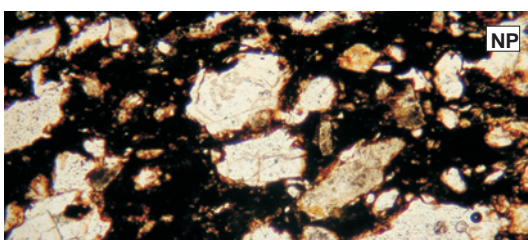
Toma de muestra



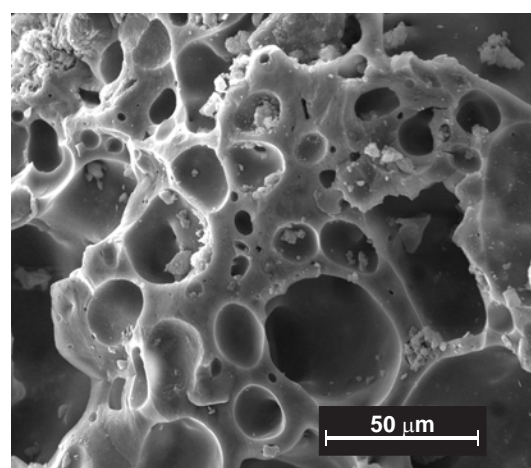
Muestra del ladrillo



Corte transversal del ladrillo



Microscopía Óptica de Polarización



Microscopía Electrónica de Barrido

**Figura 3.1-57.** Imágenes del muestreo y análisis macro y microscópico visual de CAH (S.I-II)



### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La textura observada en el microscopio electrónico de barrido es característica de altas temperaturas de cocción, con pequeños cráteres y porosidad característica de fusión con formación de masa vítrea durante la cocción original (Fig. 3.1-57). También presenta aglomerados de productos de descomposición de granos de calcita.

La muestra CAH apenas contiene huellas de alteración, únicamente escasas reprecipitaciones en cristales de cuarzo (Fig. 3.1-58A), y de calcita en el interior de los poros (Fig. 3.1-58B) y algunos signos de corrosión alrededor de los poros de la muestra (Fig. 3.1-58C). Asimismo, aparecen algunos restos orgánicos, pero muy escasos.

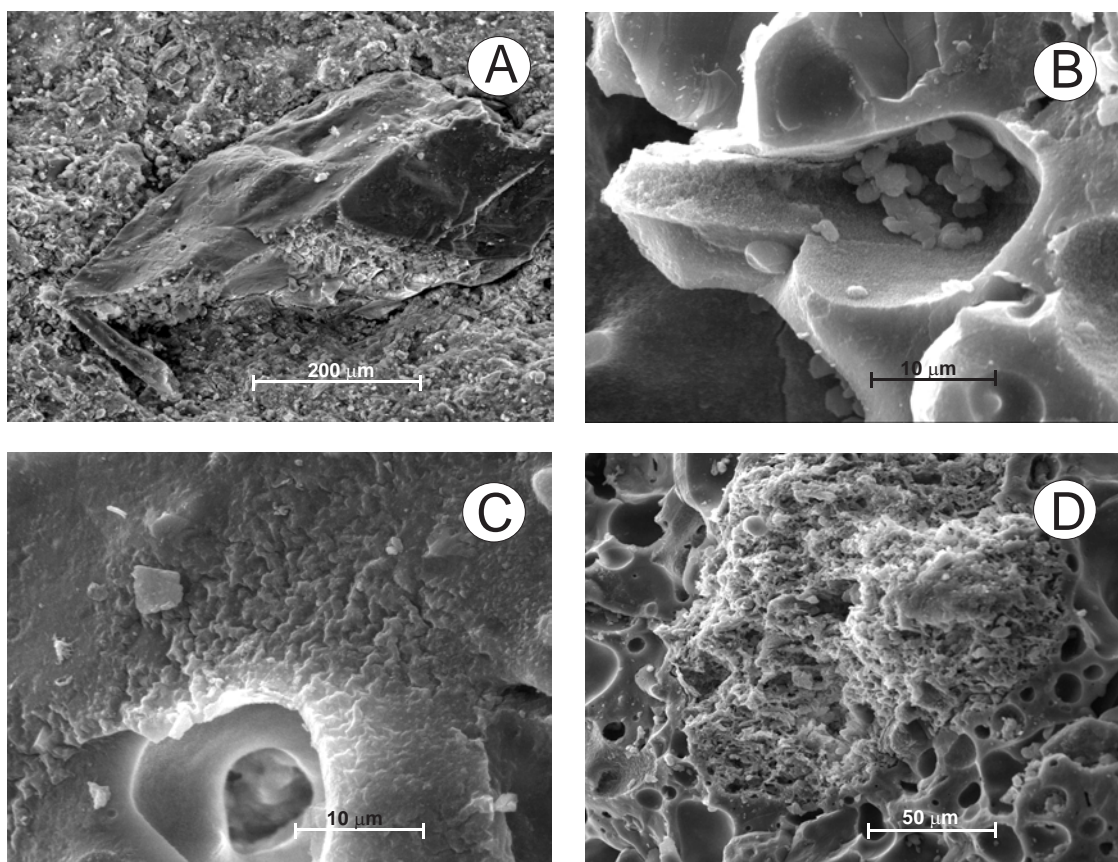
### Difracción de rayos X (DRX)

La muestra CAH tiene calcita, anortita, albita, indicios de calcita y diopsido (Fig. 3.1-59). La Tabla 3.1-117 indica los ángulos de difracción en los que se han detectado los minerales presentes en la muestra.

**Tabla 3.1-117.** Minerales identificados por DRX en la muestra de ladrillo histórico CAH

Ángulo de difracción (2θ)	Mineral
13,6	feldespatos
20,9	cuarzo
26,6	cuarzo
27,2	anortita (Fto. Ca)
28	albita (Fto. Na)
29,4	calcita
29,9	diopsido
35,6	diopsido

### ALTERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS de Muestra CAH



**Figura 3.1-58.** (A) Re-cristalizaciones de sílice en cristal de cuarzo en el interior del ladrillo ; (B) Productos de descomposición de carbonatos en el interior de un poro de desgasificación; (C) Signos de corrosión en la matriz rodeando un poro; (D) Productos de descomposición de carbonatos.

### Análisis térmico diferencial (ATD)

Los ATD del ladrillo CAH muestran tres reacciones endotérmicas, antes de los 100°C por deshidratación, a 571°C por transformación polimórfica del cuarzo, y entre 800°C y 850°C se produce un doble endotérmico por la descomposición de los silicatos cálcicos presentes.

La reacción exotérmica que se produce en la muestra a 860°C se atribuye a la presencia de diopsido (Fig. 3.1-59). La Tabla 3.1-118 indica las temperaturas a las que se han producido los máximos y mínimos en estas reacciones, el proceso que ha tenido lugar y las especies minerales implicadas.

**Tabla 3.1-118.** Tipos de reacciones producidas en la muestra CAH durante los ATD

Temperatura (°C)	Reacción		Mineral / Sustancia
84,2	Endotérmica	deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
570,3	Endotérmica	paso $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$	cuarzo
807-825	Doble endotérmico	cristalización	silicatos cálcicos
862,7	Exotérmica	cristalización	diopsido

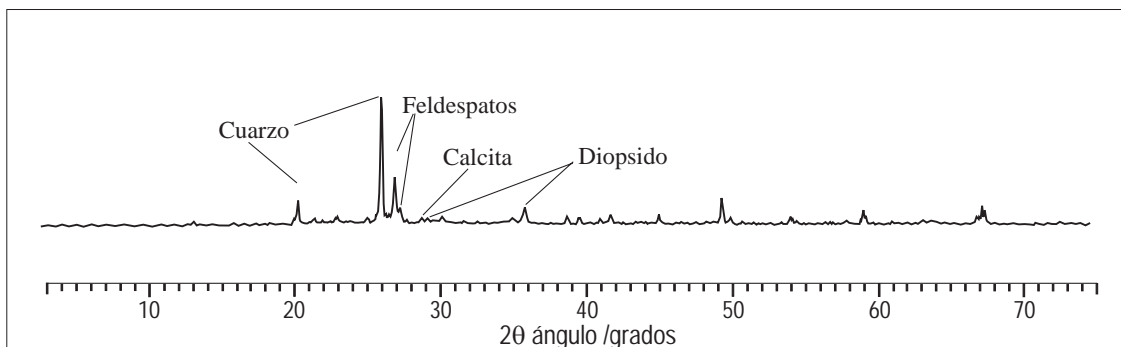
### Análisis termogravimétrico (ATG)

La curva termogravimétrica del ladrillo CAH muestra tres inflexiones importantes que se corresponden con tres pérdidas de peso cuando la muestra es sometida a calentamiento hasta 1000°C (Tabla 3.1-119 y Fig. 3.1-59). Las dos primeras pérdidas corresponden a procesos de deshidroxilación, y las dos últimas a la descomposición de los carbonatos. La pérdida total de peso es del 1,7%.

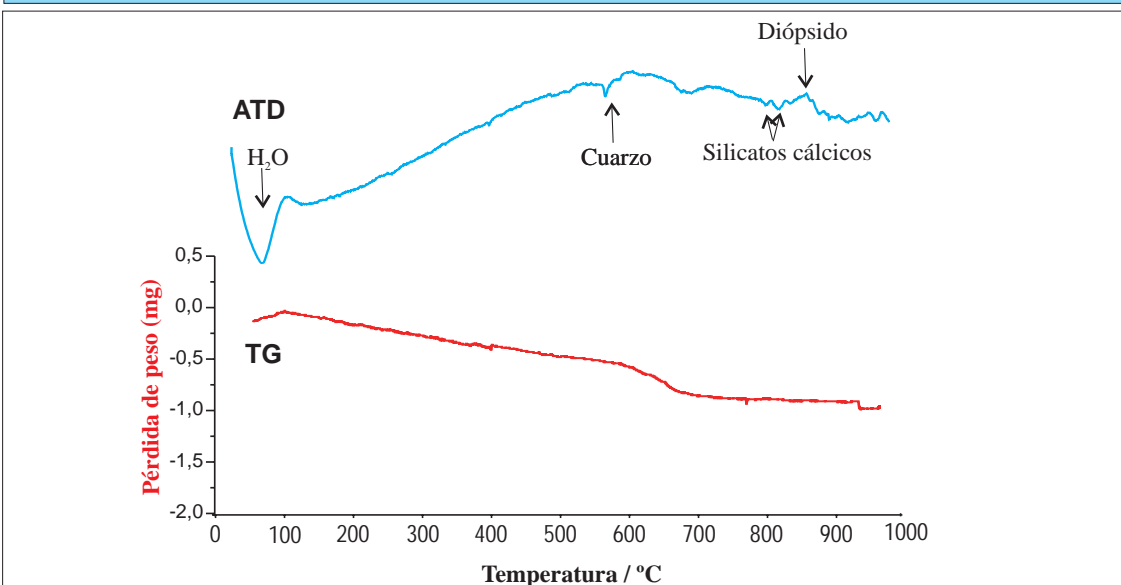
**Tabla 3.1-119.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra CAH durante los ATG

Temperatura (°C)	Especie	Proceso implicado	Pérdida de peso (%)
110-620	filosilicatos	Deshidroxilación	0,9
620-700	carbonatos	Descarbonatación	0,5
700-1000	carbonatos	Descarbonatación	0,3
110-1000	TOTAL		1,7

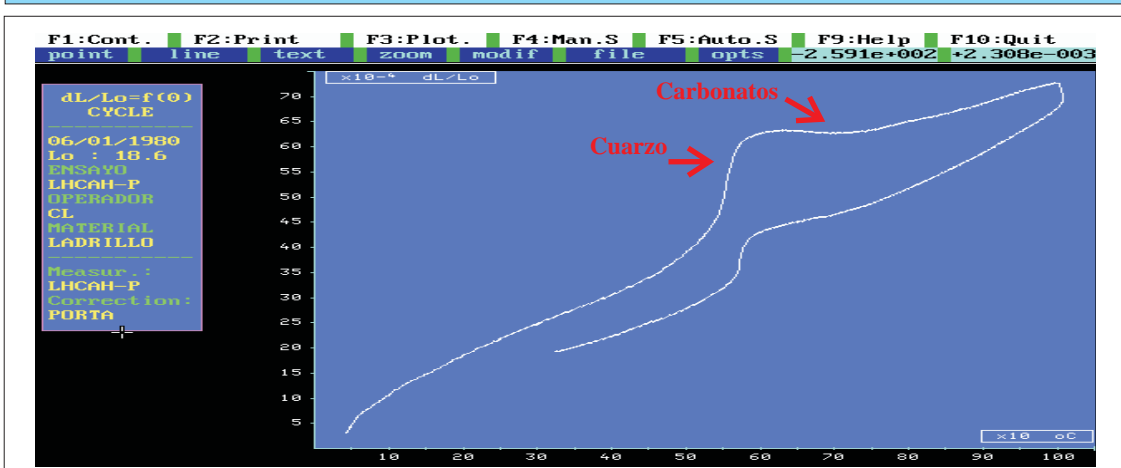
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL Y TECNOLÓGICA de Muestra CAH



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL



### ANÁLISIS DILATOMÉTRICO

Figura 3.1-59. Análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría) y mineralógico (DRX) del ladrillo CAB

**Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La Tabla 3.1-120 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX en el ladrillo CAH. Los elementos están expresados en porcentaje de óxidos.

**Tabla 3.1-120.** Análisis químico (FRX) del ladrillo histórico CAH

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra CAH
SiO <sub>2</sub>	67,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3
CaO	4,01
MgO	1,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,83
K <sub>2</sub> O	4,58
Na <sub>2</sub> O	0,78
TiO <sub>2</sub>	0,53
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,009
MnO <sub>2</sub>	0,036
ZrO <sub>2</sub>	0,032
SO <sub>3</sub>	0,026
ZnO	0,011
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
Rb <sub>2</sub> O	0,026
SrO	0,026
PbO	0,008
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002
BaO	0,077
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,015
ThO <sub>2</sub>	0,004
Cl	0,058
Cu	-
Co	-
Ti	-
Ni <sub>2</sub> O	-
Pérdida calcinación	1,29

### Dilatometría

En la curva dilatométrica de la muestra CAH se observa una dilatación progresiva hasta alcanzar la temperatura de 575°C, produciéndose una mayor dilatación debido a la presencia de cuarzo. El escaso contenido de carbonatos explica la pequeña contracción que sufre la muestra según el dilatograma entre 650° y 750°C (Fig. 3.1-59). La Tabla 3.1-121 indica los intervalos de temperatura en los que se producen variaciones en la pendiente de la curva dilatométrica.

**Tabla 3.1-121.** Resultados del ensayo dilatométrico en la muestra CAH

Temperatura (°C)	Dilatación / contracción	Reacción	Mineral / Sustancia
550 - 575	> Dilatación	paso $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$	cuarzo
600 - 700	Contracción	descomposición	calcita

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas

La muestra CAH presenta la resistencia a compresión más elevada de todas las muestras analizadas (Tabla 3.1-122). A su vez también tiene la absorción y succión de agua más baja de todas. La densidad, al igual que la muestra CAB, es muy alta. Por otro lado, su porcentaje de porosidad es normal, aunque tiene un diámetro medio de poro muy alto, debido a la desgasificación de cocción de la muestra.

**Tabla 3.1-122.** Resultados de los ensayos tecnológicos en la muestra CAH

CAH	Propiedades físicas						
	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
	440,1	49,25	6,7	0,09	1,9	22,4	0,33



### Determinación de la temperatura de cocción

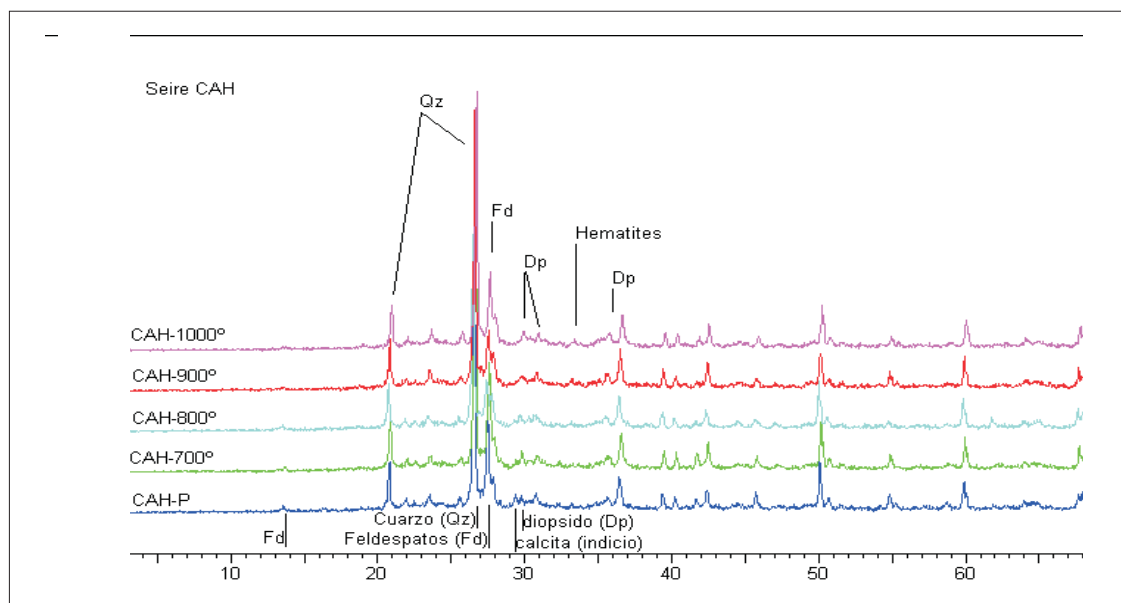
La muestra CAH sin recocer no contiene illita en su composición, pero sí tiene diopsido, lo que indica que se superaron los 900°C de temperatura durante la cocción original, incluso por encima de 915°C (temperatura de destrucción de la illita). En las curvas de ATD no se detecta calcita, aunque por DRX se observan indicios de la misma. En cualquier caso, no parece que el contenido original fuese muy elevado puesto que en los recocidos no se forma gehlenita (Fig. 3.1-60 y Tabla 3.1-123). También se detecta formación de hematites con una reflexión significativa en el recocido a 1000°C. Las curvas de ATD de los recocidos de la muestra hasta la correspondiente a 900°C son muy similares, y en la de 1000°C se aprecian ciertas diferencias. Por todo esto, se asigna una temperatura de cocción por encima de la temperatura de descomposición de la illita. La Tabla 3.1-123 indica los minerales y reacciones detectadas mediante DRX y ATD, de la muestra CAH y sus recocidos.

**Tabla 3.1-123.** Minerales y reacciones detectadas en la muestra de ladrillo histórico CAH

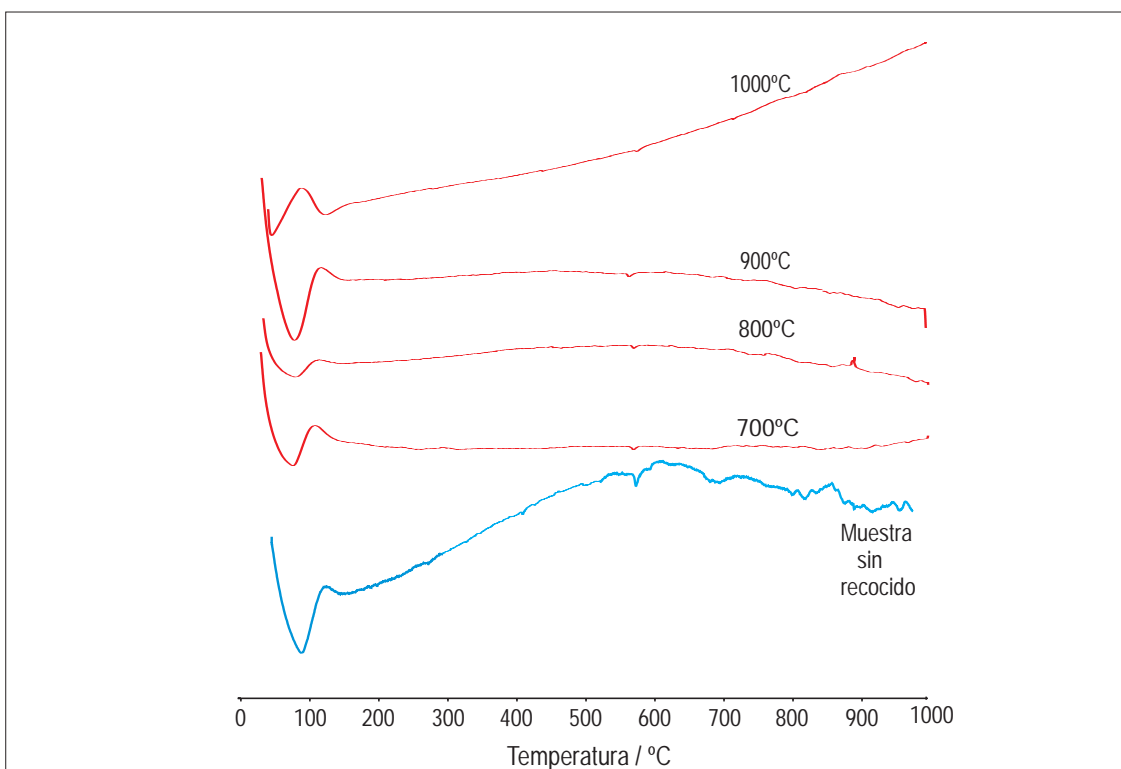
Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra CAH sin recocer	Qtz / Fs / Cal / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 576°C= Qtz END 807-825= silicatos cálcicos EXO 863= diopsido
700°	Qtz / Fs / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 575°C= Qtz
800°	Qtz / Fs / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 574°C= Qtz
900°	Qtz / Fs / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 573°C= Qtz
1000°	Qtz / Fs / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 577°C= Qtz

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (*Referencias según Kretz, 1989*). **END**: Reacción Endotérmica

## DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE COCCIÓN de Muestra CAH



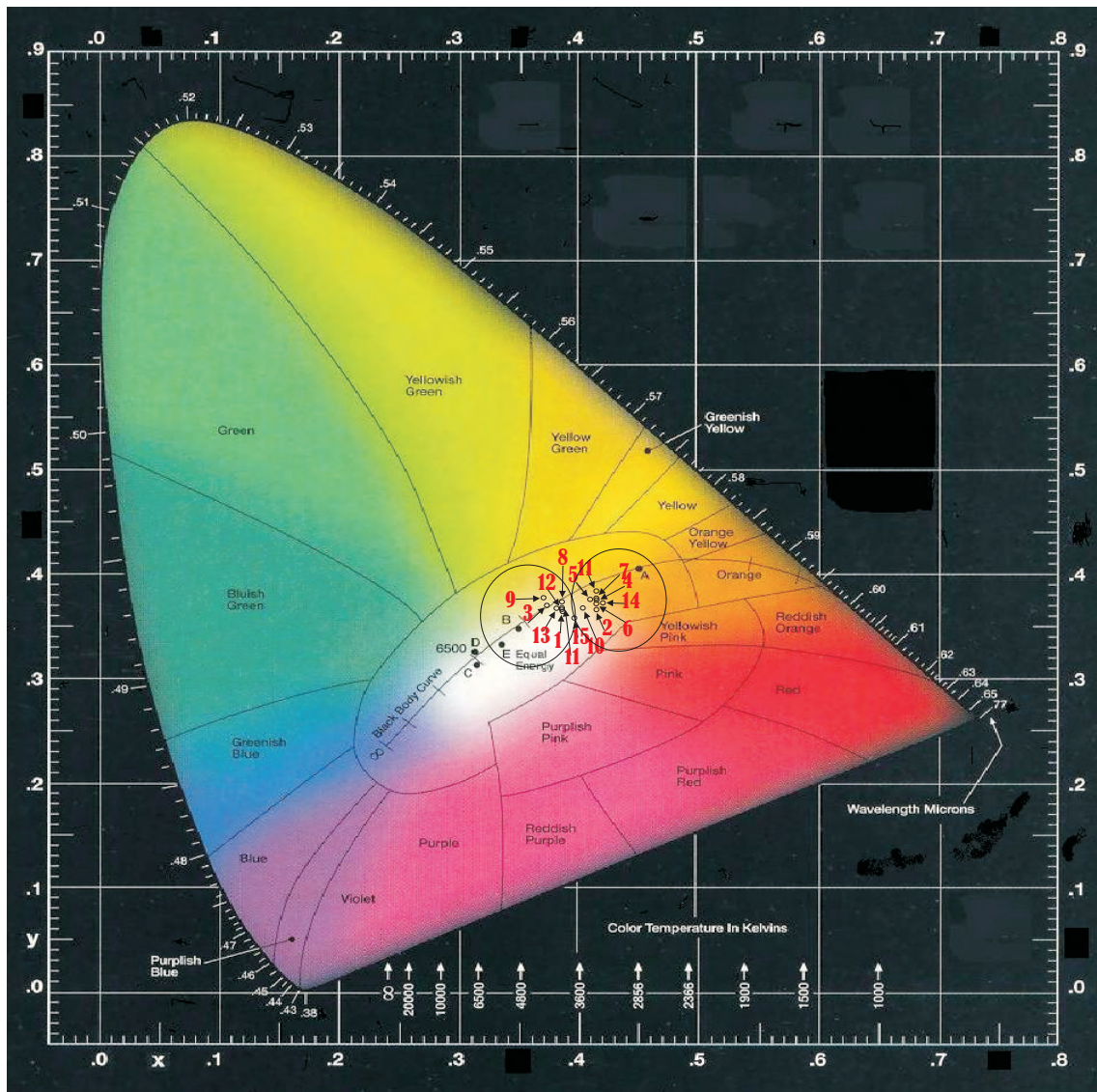
### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de los recocidos de CAH



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de los recocidos de CAH

**Figura 3.1-60.** Determinación de la temperatura de cocción del ladrillo CAH.

## DIAGRAMA DE CROMATICIDAD $x,y$ CIE 1931 ladrillos históricos



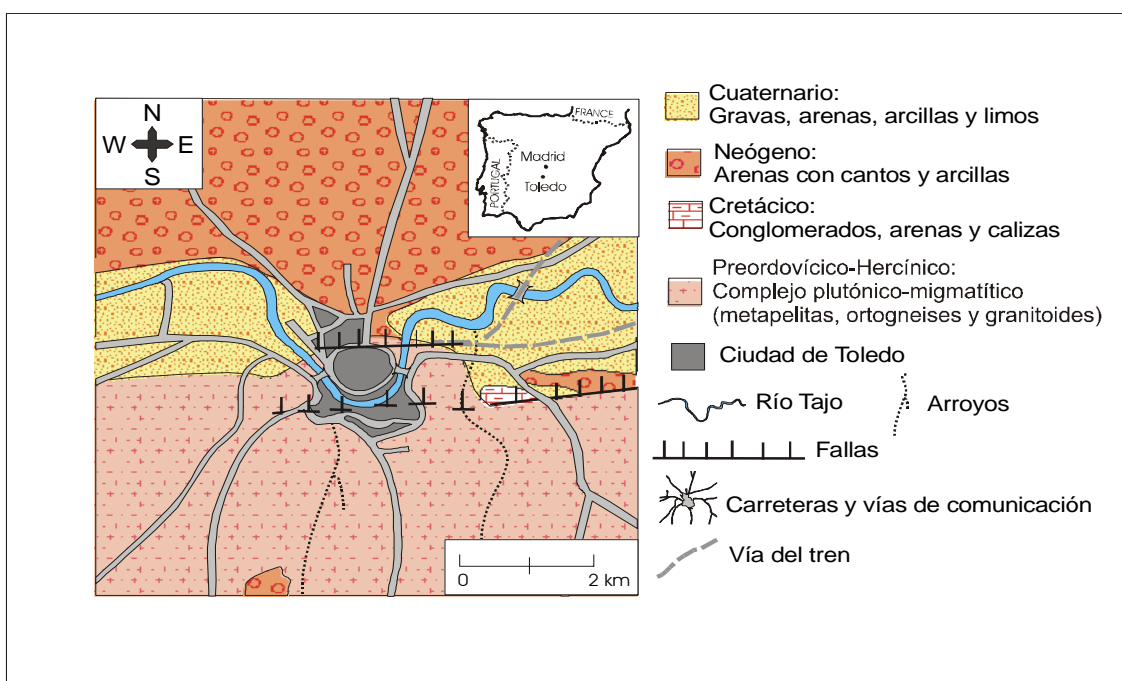
1 DIP	3 CD0	5 CG3	7 CG1	9 SL	11 AL3	13 RFA	15 CAH
2 SEM	4 FNT	6 CG2	8 COB	10 AL3	12 AL1	14 CAB	

Figura 3.1-61. Representación de los índices de color de las muestras de ladrillos históricos en el diagrama de cromaticidad  $x,y$  CIE 1931.

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*

### 3.2. MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS

Las antiguas canteras de arcilla utilizadas para fabricar los ladrillos históricos de Toledo constituían una parte importante de este estudio porque permitían fabricar probetas experimentales de comparación. Se localizaron gracias a la documentación histórica y su ubicación se refinó con cartografía aérea, geológica y prospección de campo en las formaciones geológicas más adecuadas. La Fig.3.2-1 ilustra una parte del mapa geológico de Toledo, correspondiente a la zona de trabajo.

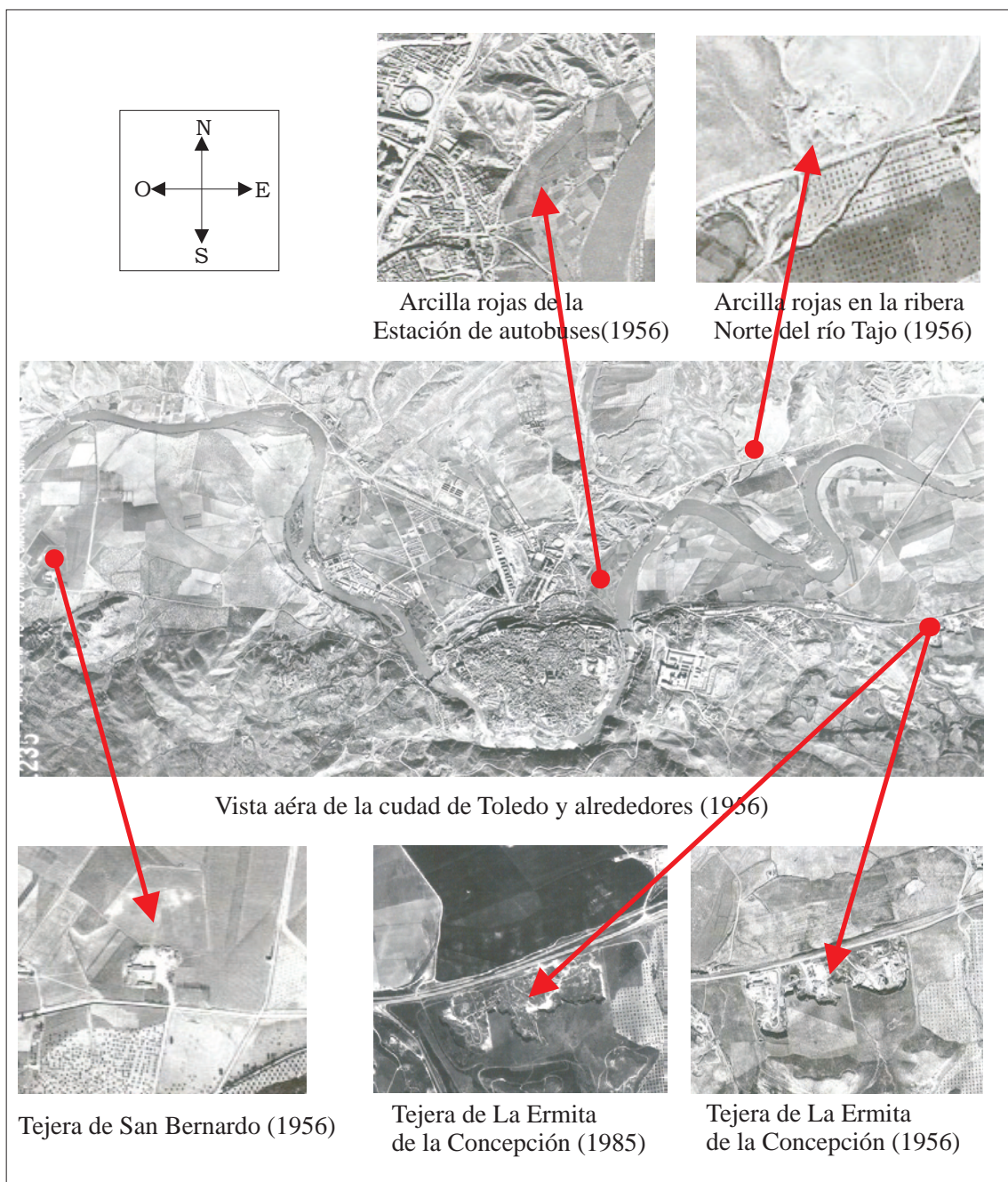


**Figura 3.2-1.** Mapa Geológico Toledo. E. 1:200.000

La fotografía aérea fué de gran ayuda en la localización de canteras históricas porque permite observar zonas deprimidas de antiguas extracciones de arcilla que ahora a causa de la vegetación o de nuevas construcciones, se han convertido en zonas de difícil acceso. Las fotografías de la Fig. 3.2-2 corresponden a la cartografía aérea de las zonas de trabajo.



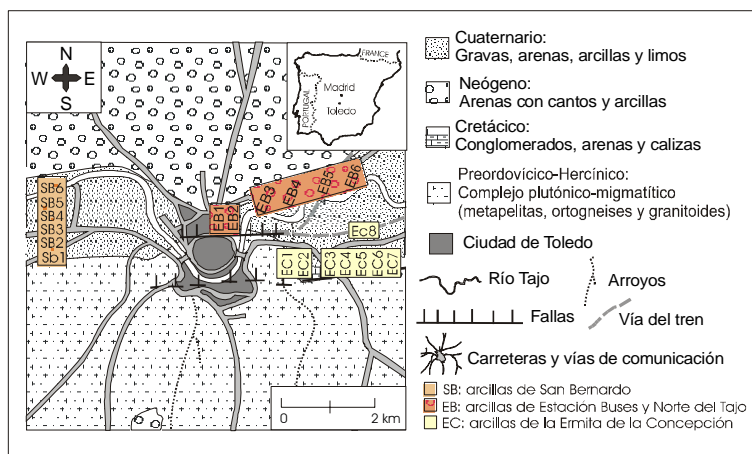
## LOCALIZACIÓN DE CANTERAS DE ARCILLAS HISTÓRICAS MEDIANTE FOTOGRAFÍA AÉREA



**Figura 3.2-2.** Fotografías aéreas de las zonas donde se ubicaban las antiguas canteras.

Se han muestreado tres afloramientos con una media de seis muestras cada uno, correspondientes a las principales zonas o canteras de arcillas que han abastecido a la ciudad de Toledo desde tiempos remotos para la construcción de gran parte de sus edificios. Estas canteras se sitúan en las proximidades de la ciudad, una en su extremo Este (tejera de la Ermita de la Concepción), otra en su extremo Oeste (tejera de San Bernardo) y las últimas localizadas en su extremo Norte, junto a la actual estación de autobuses de Toledo y en la ribera norte del Tajo. La selección de las muestras del afloramiento del extremo Oeste de Toledo, situado en la ribera Sur del río Tajo, se realizó siguiendo una secuencia lógica (sur-norte), partiendo de áreas más elevadas y algo alejadas (terrazas aluviales) y avanzando hacia zonas de menos pendiente próximas al río Tajo (llanura aluvial). Las muestras correspondientes a la zona situada en el extremo Norte de Toledo y a las del extremo Este, en la ribera Norte y Sur del río Tajo, respectivamente, se tomaron de Oeste a Este. Por otro lado, se ha muestreado una arcilla de una cantera en explotación en la que se extrae una arcilla comercial de la empresa Hermanos Díaz Redondo (HDR) situada en la conocida zona de La Sagra, en la localidad toledana de Cobeja. La Fig.3.2-3 expone de nuevo el mapa geológico de Toledo, con indicaciones de las posiciones de muestreo de las antiguas canteras.

**Figura 3.2-3.** Ubicación de la toma de muestras de arcillas en las antiguas canteras (modificado de mapa geológico de España. Hoja 53, Toledo. E. 1:200.000. IGME, 1986)





### **3.2.1. Convento de San Bernardo: Muestra SB**

#### **Toma de muestras**

En el afloramiento del Convento de San Bernardo se tomaron seis muestras de arcilla (Fig.3.2-4). Las dos primeras (SB1 y SB2) se recogieron en una antigua cantera abandonada, de donde se extrajeron arenas en la década de los 80. Está situada junto al monasterio de San Bernardo, dentro de la misma finca.

La zona muestreada corresponde a una serie de niveles arcillosos intercalados entre niveles de arenas y gravas dentro de una terraza cuaternaria del río Tajo, cuya situación geográfica es: latitud 39 ° 51 'N y longitud 4 ° 03 ' W aproximadamente, dentro de la Hoja 629-III (35-50) a escala 1:25.000 (Mapa topográfico Nacional de España) de Toledo correspondiéndose con la Hoja del mapa geológico 53 a escala 1:200.000 (ITGE, 1986) y situada en el Km 2 de la carretera CM-4000 de Toledo a la Puebla de Montalbán. Las siguientes muestras (SB3 a SB6) se recogieron al otro lado de la carretera, en la llanura aluvial en la que se asienta una casa de labor dedicada actualmente a actividades agrarias, pero sus propietarios antiguamente fabricaban ladrillos y tejas.

El actual terreno de cultivo se asentó en la antigua cantera de arcilla, cuyos vestigios son la propia depresión excavada en el terreno y muchos restos cerámicos de ladrillo y tejas dispersos. La secuencia de la toma de muestras ha sido Sur-Norte y la localización de cada ejemplar se puede observar en el mapa de la Fig. 3.2-3.

## TOMA DE MUESTRAS *de arcillas* CONVENTO DE SAN BERNARDO (SB)



Fotografía aérea (1956)



Área de muestreo, en la actualidad



Arcilla SB1



Arcilla SB2



Arcilla SB3



Arcilla SB4



Arcilla SB5



Arcilla SB6

Figura 3.2-4. Muestreo de arcillas históricas de San Bernardo

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*

### Difracción de rayos X (DRX)

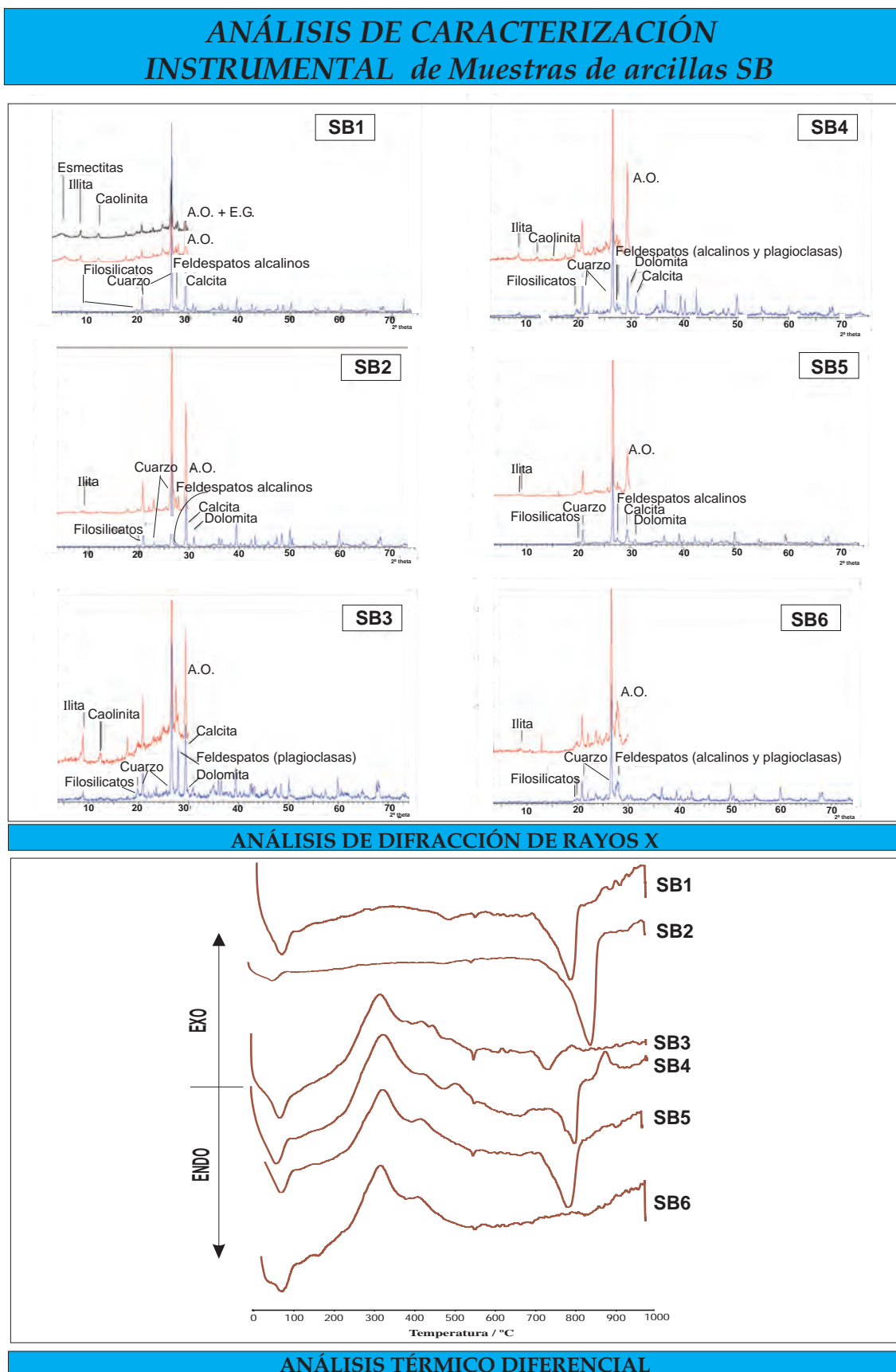
Los análisis de DRX de la fracción total (polvo) indican que todas las muestras de arcilla de San Bernardo contienen cuarzo y feldespatos alcalinos con una composición mineralógica principal de tipo íltico-calcárea para las muestras de SB1 a SB5, conteniendo también dolomita, y plagioclasas, a excepción de la SB5 que no tiene plagioclasas, y la SB1 que no presenta ninguna de estas dos últimas fases minerales (Fig.3.2-5). La muestra SB6 se diferencia del resto en que no contiene calcita ni dolomita en su composición. Las demás muestras destacan por su elevado contenido en calcita, en algún caso muy por encima del 25% (tabla 3.2-1), salvo la SB4 que presenta un porcentaje medio. Los difractogramas de la fracción arcilla (tabla 3.2-2) indican que todas las muestras contienen illita. Las muestras SB3 y SB4, además de illita contienen caolinita, aunque SB4 sólo tiene indicios de la misma. La arcilla SB1 junto con estos dos minerales presenta un porcentaje elevado de esmectitas.

**Tabla 3.2-1.** Análisis semicuantitativo de la mineralogía global de arcillas de San Bernardo

DRX FRACCION TOTAL (POLVO)							
Muestra	cuarzo	feldespatos		calcita	dolomita	Filosilicatos	
		Alcalinos	plagioclasas				
San Bernardo	AL-SB1	9	5	-	33	-	53
	AL-SB2	12	<5	indicios	39	6	41
	AL-SB3	8	indicios	14	27	<5	47
	AL-SB4	14	<5	<5	16	7	56
	AL-SB5	17	5	-	25	6	47
	AL-SB6	17	<5	13	-	-	66

**Tabla 3.2-2.** Análisis semicuantitativo de la mineralogía de la fracción arcilla de San Bernardo

FRACCION ARCILLA (AGREGADO ORIENTADO)						
Muestra	Filosilicatos	Esmectitas	illita	Caolinita	paligorskita	
San Bernardo	AL-SB1	53	25	20	8	-
	AL-SB2	41	-	41	-	-
	AL-SB3	47	-	40	7	-
	AL-SB4	56	-	56	indicios	-
	AL-SB5	47	-	47	-	-
	AL-SB6	66	-	66	-	-



**Figura 3.2-5.** Análisis térmicos (ATD ) y mineralógico (DRX) de las arcillas de San Bernardo

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*



### Análisis térmico diferencial (ATD)

Las curvas de ATD de las muestras de arcilla de San Bernardo se incluyen en la Fig. 3.2-5; en todas ellas se observan dos reacciones endotérmicas muy características, la primera de deshidratación del agua de absorción antes de los 100°C. La otra reacción corresponde a la transformación polimórfica del cuarzo que se produce alrededor de los 570°C. En las muestras SB1 y SB2 se observa una reacción endotérmica alrededor de 800°C, que se atribuye a la descomposición de carbonatos. Las muestras SB4 y SB5 también presentan esta reacción, e igualmente la arcilla SB3, aunque en esta última el efecto endotérmico es mucho menor y ocurre a menor temperatura. En la arcilla SB6 no se observa esta reacción endotérmica. Otra reacción común en las muestras SB3 a SB6, es la combustión de materia carbonosa, con un exotérmico alrededor de 330°C. La tabla 3.2-3 muestra con mayor detalle las reacciones producidas durante el calentamiento de las arcillas de San Bernardo inferidas a partir de los análisis térmicos.

**Tabla 3.2-3.** Tipos de reacciones producidas durante los ATD en las arcillas de San Bernardo

Muestra	Temperatura (°C)		Reacción	Mineral / Sustancia
SB1	83	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
	506	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	571	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
	813	Endotérmica	Descomposición	calcita
	900-912-925	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos-Silicatos cálcicos
SB2	78	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
	498	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	570	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
	861	Endotérmica	Descomposición	calcita
SB3	87	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
	336	Exotérmica	Oxidación	Materia carbonosa
	570	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
	423-457-497	Endotérmicas	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	621-655-691	Exo-End-Exo	Descomposición	dolomita / Filosilicatos

Muestra	Temperatura (°C)	Reacción		Mineral / Sustancia
SB4	753	Endotérmica	Descomposición	calcita-dolomita
	845	Endotérmica	Descomposición	dolomita
	>860	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos-Silicatos cálcicos
	79	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
	342	Exotérmica	Oxidación	Materia carbonosa
	493	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	573	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
	634-660-686	Exo-End-Exo	Descomposición	dolomita / Filosilicatos
	820	Endotérmica	Descomposición	calcita
	900	Exotérmica	Descomp-cristalización	Filosilicatos-Silicatos cálcicos
SB5	>900	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos-Silicatos cálcicos
	82	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)	H <sub>2</sub> O
	340	Exotérmica	Descomposición	Materia carbonosa
	572	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
	615-654-690	Exo-End-Exo	Descomposición	dolomita / Filosilicatos
	811	Endotérmica	Descomposición	calcita
SB6	>900	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos-Silicatos cálcicos
	79	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)	H <sub>2</sub> O
	331	Exotérmica	Descomposición	Materia carbonosa
	573	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
	600-1000	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos-Silicatos cálcicos

### Análisis termogravimétrico (ATG)

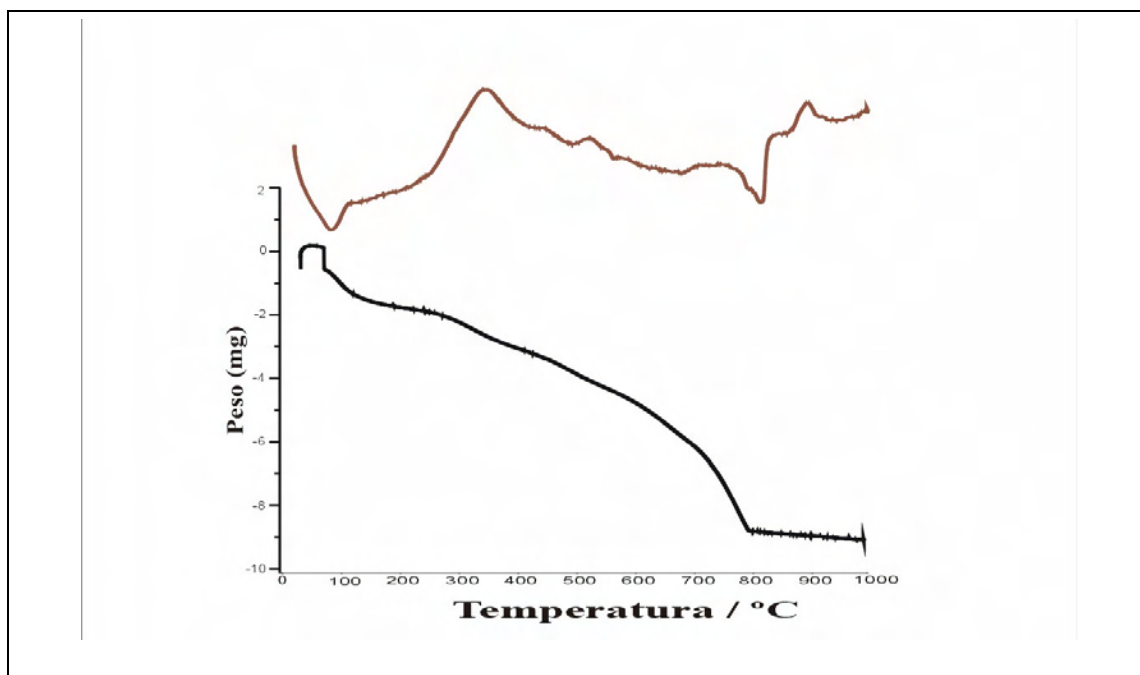
Los análisis de termogravimetría se han llevado a cabo únicamente en las arcillas SB4 y SB5, seleccionadas para la posterior fabricación de probetas a escala de laboratorio.

La curva obtenida en la arcilla SB4 (Fig.3.2-6) muestra cuatro tramos principales en los que se produce la pérdida de peso durante el calentamiento debido a procesos de deshidratación de las moléculas de agua (agua de absorción), dehidroxilación de los filossilicatos (grupos OH de la illita) y descomposición de los carbonatos (calcita y dolomita). La mayor pérdida de peso se produce entre los 110°C y los 710°C, intervalo



de temperatura que se corresponde con la descomposición de los filosilicatos mencionados. La siguiente pérdida importante corresponde a la descomposición de los carbonatos, aunque sólo es el 50% de la anterior. La pérdida total es de 8,5 mg, esto es, durante la cocción la arcilla pierde un 4,25% de su total debido al proceso de combustión (tabla 3.2-4).

**Figura 3.2-6.** Curvas de ATD y TG de la arcilla de San Bernardo SB4

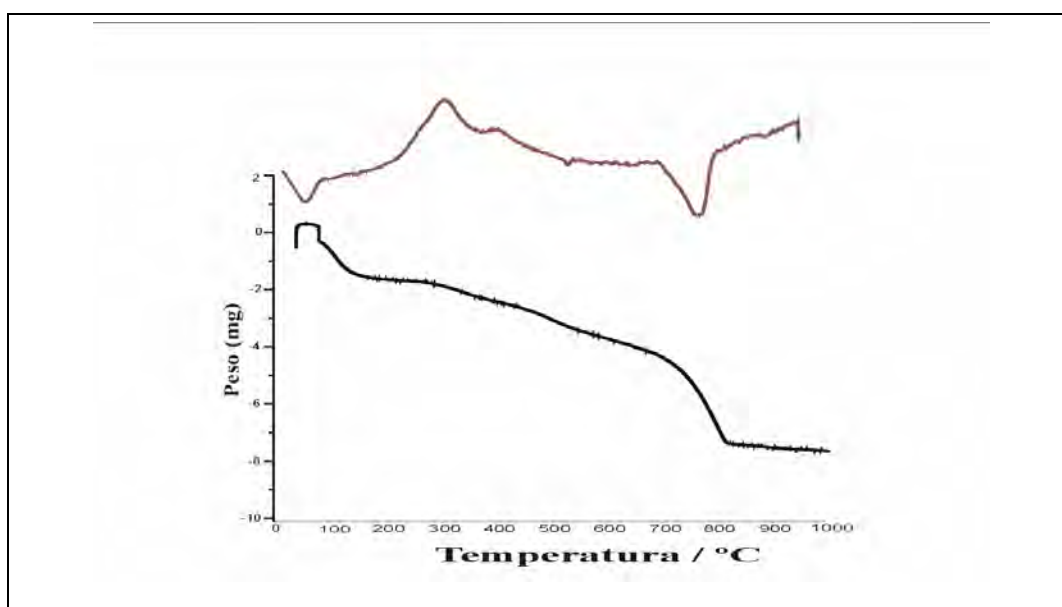


**Tabla 3.2-4.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra SB4 durante los ATG

Temperatura °C	Especie	Posible proceso	Pérdida de peso (mg)
23-110	agua	deshidratación	0,77
110-710	filosilicatos	deshidroxilaciones	4,78
710-799	carbonatos	descomposición	2,72
799-1000	carbonatos	descomposición	0,24
23-1000	TOTAL		8,51

Aunque la composición de la arcilla SB5 es bastante similar a la SB4, su comportamiento durante el calentamiento es algo diferente, debido a que la proporción de carbonatos es bastante mayor. Así, en el termograma se observa que la mayor pérdida de peso se produce en el intervalo de la descomposición de sus carbonatos, entre 683°C y 816°C (Fig. 3.2-7). La otra pérdida importante, aunque algo menor, es por la deshidroxilación de los filosilicatos, entre 114°C y 683°C. La pérdida total de peso al cocer la arcilla SB5 es de 7,39 mg, esto es, un 3,7% de total de la muestra (tabla 3.2-5).

**Figura 3.2-7.** Curvas de ATD y TG de la arcilla de San Bernardo SB5



**Tabla 3.2-5.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra SB5 durante los ATG

Temperatura °C	Especie	Posible proceso	Pérdida de peso (mg)
23-114	agua	Deshidratación	0,97
114-683	filosilicatos	Deshidroxilación	2,93
683-816	carbonatos	Descomposición	3,22
816-1000	carbonatos	Descomposición	0,27
23-1000	TOTAL		7,39

### Fluorescencia de rayos X (FRX)

La tabla 3.2-6 recoge los resultados de los análisis químicos realizados mediante FRX de las arcillas SB4 y SB5. Los elementos están expresados en óxidos (% en peso).

**Tabla 3.2-6.** Análisis químico (FRX) de arcillas de San Bernardo

Óxidos	concentración (%)	
	Muestra SB4	Muestra SB5
SiO <sub>2</sub>	47,006	51,766
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,222	16,654
Na <sub>2</sub> O	0,538	0,504
MgO	2,667	2,906
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,143	5,233
K <sub>2</sub> O	3,205	3,537
CaO	11,611	10,089
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,332	0,363
SO <sub>3</sub>	0,186	0,198
TiO <sub>2</sub>	0,539	0,651
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,027	0,024
MnO	0,066	0,077
ZnO	0,009	0,014
Rb <sub>2</sub> O	0,017	0,019
SrO	0,033	0,035
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003	0,004
ZrO <sub>2</sub>	0,024	0,021
BaO	0,043	0,049
Cl	0,064	0,025
Pérdida calcinación	16,260	7,780

Los porcentajes de silicio y aluminio, hierro, potasio y magnesio, son ligeramente superiores en la arcilla SB5. La proporción de calcio también es elevada debido a la presencia de abundantes carbonatos en las muestras.

**Plasticidad (Límites de Atterberg)**

Los ensayos de plasticidad se han llevado a cabo únicamente para las arcillas SB4 y SB5, seleccionadas para la fabricación de probetas a escala de laboratorio. La tabla 3.2-7 indica los valores de límite líquido y límite plástico obtenidos en estas arcillas para el cálculo del índice de plasticidad.

**Tabla 3.2-7.** Límites de Atterberg para el cálculo del índice de plasticidad de arcillas SB4 y SB5

Muestra de arcilla SB5	Nº de golpes	Peso húmedo	Peso seco	$\%LP = \frac{P_{hi} - P_{si}}{P_{si}} \times 100$	Porcentaje (%)
Límite Líquido	27	15,4	11,85	No procede	30
Límite Plástico	No procede	2,24	1,92	$\%LP = \frac{2,24 - 1,92}{1,92} \times 100$	17
<b>Muestra de arcilla SB4</b>					
Límite Líquido	26	33,77	25,07	No procede	35
Límite Plástico	No procede	16,35	13,69	$\%LP = \frac{16,35 - 13,69}{13,69} \times 100$	19

Índice de plasticidad SB5= Límite Líquido- Límite Plástico; IP= LL-LP; IP= 30-17= 13

Índice de plasticidad SB4= Límite Líquido- Límite Plástico; IP= LL-LP; IP= 35-19= 16

### **3.2.2. Estación autobuses y ribera Norte Tajo: Muestra EB**

#### **Toma de muestras**

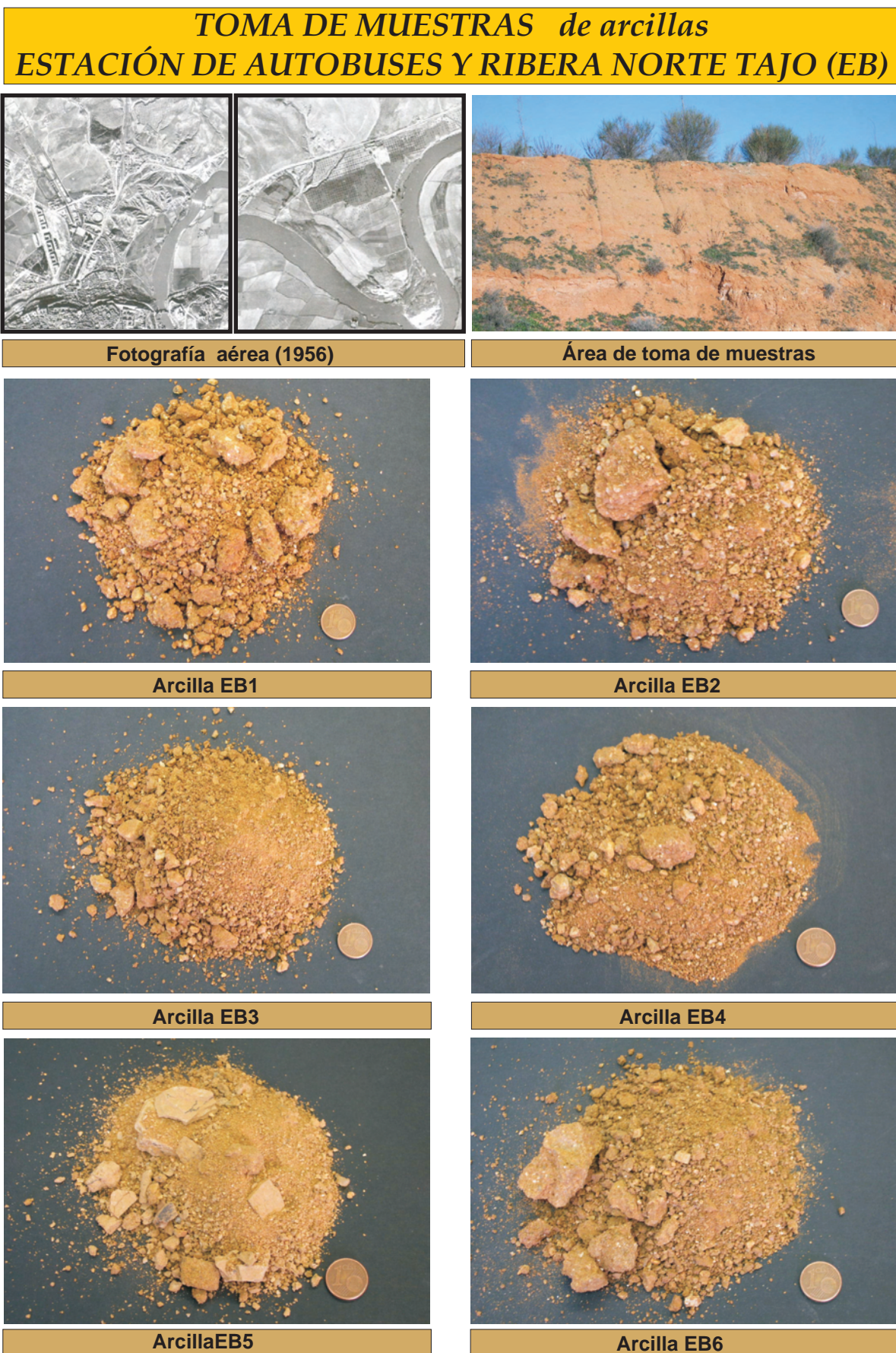
Las muestras del afloramiento EB, se han denominado con esta nomenclatura por corresponder las dos primeras (EB1 y EB2) al corte de arcillas arenosas que se encuentra tras la estación de autobuses de Toledo, cuya situación geográfica es latitud 39 ° 52'06 N y longitud 4° 01'05'' W. A partir de este punto y hacia el Este siguiendo la carretera CM-40001 que va de Toledo a Mocejón hasta el pk. 2,5 por la ribera Norte del Tajo, se tomaron el resto de las muestras (EB3 a EB6).

Estas arcillas se muestrearon porque su aspecto es muy similar a la textura y color de algunas muestras de ladrillos (RFA, CAB, CAH y SEM), de granulometría gruesa a muy gruesa y color rojo intenso (Fig. 3.2-8). Aparentemente, no se consideran muy apropiadas para la fabricación de ladrillos, ya que, aunque tienen una abundante proporción de filosilicatos, son arenas geológicamente correlacionadas con las arenas rojas terciarias de la Sagra, con baja plasticidad por la abundante cantidad de desgrasante que contienen, es decir, granos de cuarzo y feldespato.

#### **Difracción de rayos X (DRX)**

La composición mineralógica de estas arcillas tiene un porcentaje muy elevado de plagioclasas y todas ellas presentan cuarzo (Fig. 3.2-9). Los difractogramas de la fracción total indican que en las arcillas EB2, EB5 y EB6 hay también feldespatos alcalinos. El contenido en carbonatos es muy bajo, tan sólo las muestras de arcilla EB1, EB4 y EB6 tienen un bajo porcentaje de dolomita, y la EB3 sólo contiene indicios de la misma. La calcita está únicamente presente en la muestra EB5.





**Figura 3.2-8. Muestreo de arcillas históricas de Estación de autobuses**

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*



Los agregados orientados de la fracción arcilla indican que el porcentaje de filosilicatos presentes es elevado, conteniendo todas ellas esmectitas, illitas y caolinitas.

**Tabla 3.2-8.** Análisis semicuantitativo de la mineralogía global de arcillas Estación Autobuses

DRX FRACCION TOTAL (POLVO)							
Muestra	cuarzo	feldespatos		calcita	dolomita	Filosilicatos	
		Alcalinos	plagioclasas				
Estación Buses	AL-EB1	6	-	17	-	5	72
	AL-EB2	6	16	23	-	-	55
	AL-EB3	8	-	22	-	indicio	70
	AL-EB4	7	-	20	-	5	68
	AL-EB5	5	9	9	9	-	67
	AL-EB6	8	8	11	-	<5	69

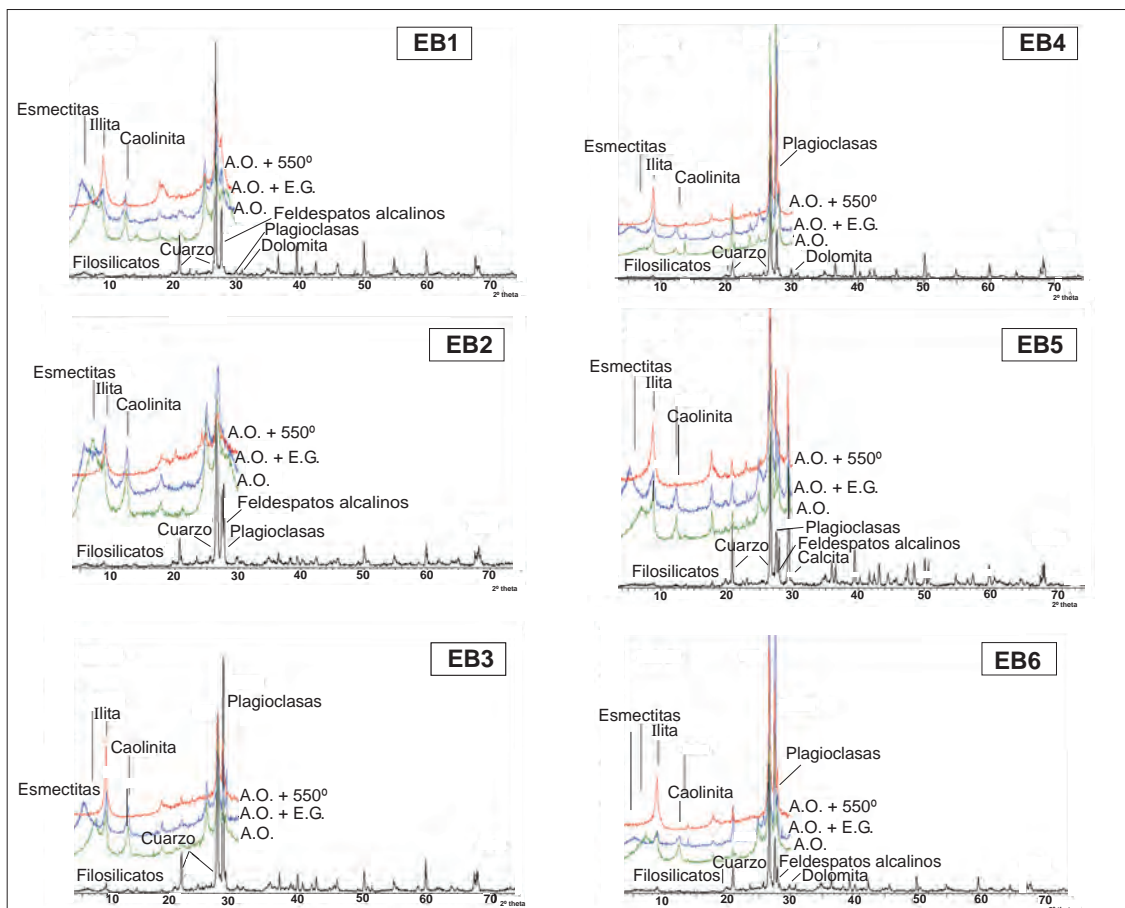
**Tabla 3.2-9.** Análisis semicuantitativo de la mineralogía de fracción arcilla Estación Autobuses

FRACCION ARCILLA (AGREGADO ORIENTADO)						
Muestra		Filosilicatos	Esmectitas	illita	Caolinita	paligorskita
Estación Buses	AL-EB1	72	42	23	7	-
	AL-EB2	55	20	25	10	-
	AL-EB3	70	31	32	7	-
	AL-EB4	68	31	30	7	-
	AL-EB5	67	31	31	5	-
	AL-EB6	69	36	26	7	-

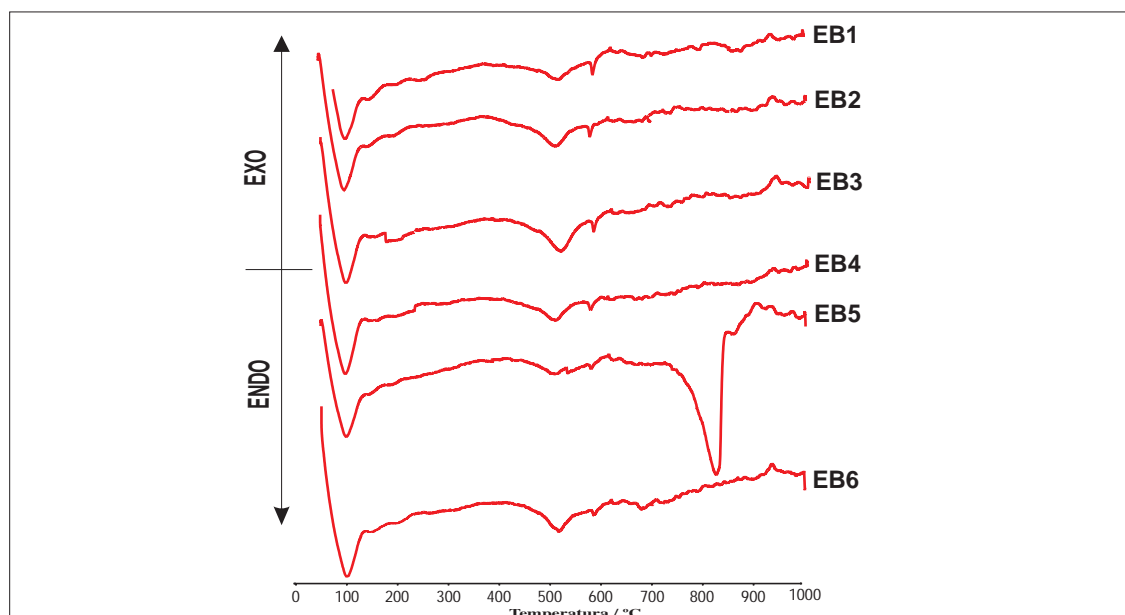
### Análisis térmico diferencial (ATD)

Todas las curvas de los análisis térmicos de las muestras de arcilla EB tienen tres reacciones endotérmicas características (Fig.3.2-9). La primera de ellas corresponde a la pérdida de agua de absorción durante el calentamiento, que siempre se produce alrededor de los 70°C. El segundo efecto endotérmico característico de estas arcillas y común en todas ellas, se atribuye a la deshidroxilación de los filosilicatos presentes, alrededor de 500°C. Por último, el tercer efecto endotérmico corresponde a la transformación polimórfica del cuarzo, a unos 570°C.

## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL de Muestras de arcillas EB



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

**Figura 3.2-9.** Análisis térmicos (ATD) y mineralógico (DRX) de arcillas Estación de autobuses

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*

También se observa un exotérmico en todas las muestras, alrededor de 930°C, asociado a transformaciones minerales, con cristalización de nuevas fases a partir de la descomposición y reacción de los filosilicatos junto con el resto de las fases minerales presentes. Además se producen muchas reacciones endotérmicas y exotérmicas a partir de los 600°C, debido a deshidroxilaciones y transformaciones minerales. La única arcilla en la que se produce un efecto endotérmico alrededor de los 820°C, es la EB5, debido a que contiene calcita. La tabla 3.2-10 recoge con más detalle las reacciones producidas durante el calentamiento de las arcillas de la Estación de autobuses inferidas a partir de los análisis térmicos.

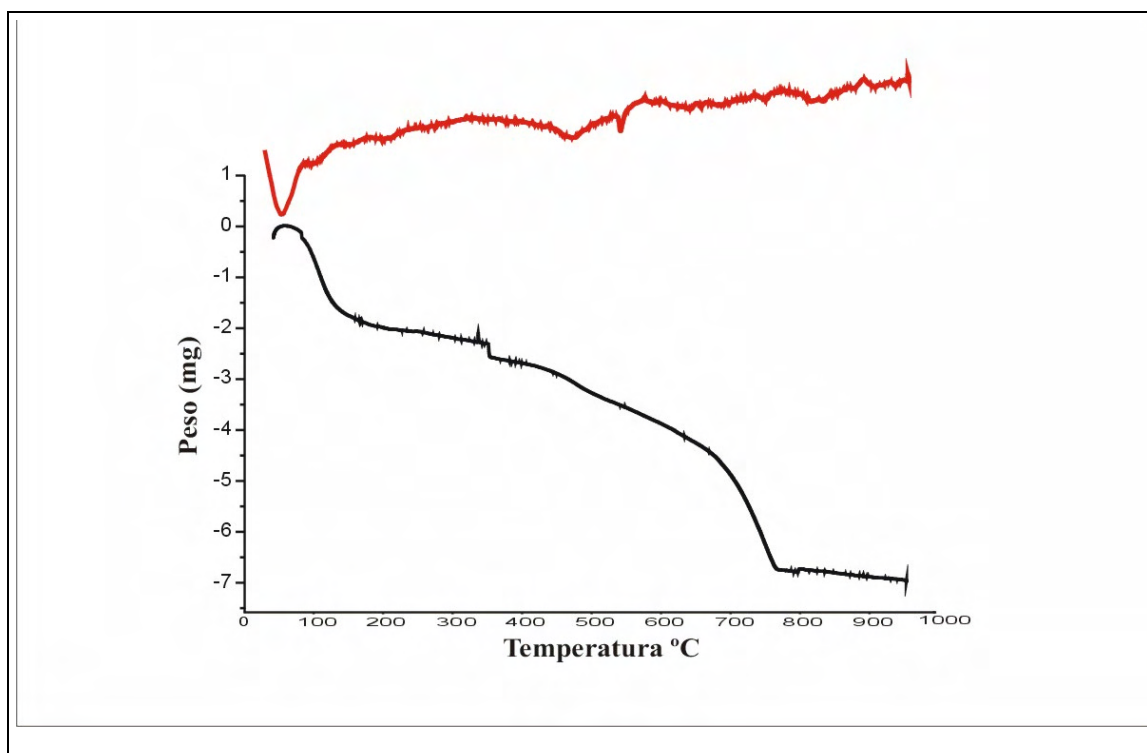
**Tabla 3.2-10.** Reacciones producidas durante los ATD en las arcillas de Estación de autobuses

Muestra	Temperatura (°C)		Reacción	Mineral / Sustancia
EB1	74	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
	123-177-226	Endotérmicas	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	498	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	570	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
	617-670-688	Exo-End-Exo	Descomposición	dolomita / Filosilicatos
	717-789	Endotérmica	Descomposición	dolomita
	858-871	Endotérmica	cristalización	Silicatos cálcicos
	>900	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos-Silicatos cálcicos
EB2	74	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
	120-172	Endotérmicas	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	354	Exotérmica	Oxidación	Materia carbonosa
	498	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	573	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
	<600	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos
EB3	74	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
	130-174	Endotérmicas	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	498	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	573	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
	423-457-497	Endotérmicas	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	<600	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos
EB4	74	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
	130-174	Endotérmicas	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	496	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos

Muestra	Temperatura (°C)	Reacción		Mineral / Sustancia
EB5	570	Endotérmica	Paso $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$	cuarzo
	<600	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos
	71	Endotérmica	Deshidratación (agua absorción)	H <sub>2</sub> O
	120-167	Endotérmicas	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	496	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	570	Endotérmica	Paso $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$	cuarzo
	614-660-693	Exo-End-Exo	Descomposición	Filosilicatos
	820	Endotérmica	Descomposición	calcita
	902	Exotérmica	Descomp-cristalización	Filosilicatos-Silicatos cálcicos
	>902	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos-Silicatos cálcicos
EB6	74	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)	H <sub>2</sub> O
	127-174-243	Endotérmicas	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	501	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	570	Endotérmica	Paso $Q_{\alpha} \rightarrow Q_{\beta}$	cuarzo
	614-668-693	Exo-End-Exo	Descomposición	dolomita / Filosilicatos
	<700	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos

### Análisis termogravimétrico (ATG)

La curva termogravimétrica de la arcilla EB1 muestra cuatro pérdidas de peso principales (Fig.3.2-10 y Tabla 3.2-11). La más importante corresponde a la deshidroxilación de los filossilicatos presentes, esmectitas, illitas y caolinitas, en el intervalo de temperatura entre los 116°C y los 686°C. La siguiente pérdida corresponde a los carbonatos, en este caso dolomita, que aunque su proporción es de un 5%, la pérdida debida a la descomposición de este mineral corresponde a un 1,3% producida entre 686°C y 1000°C. La pérdida total de peso en la muestra es de 6,73 mg que corresponde a un 3,37%.

**Figura 3.2.10.** Curvas de ATD y TG de la arcilla EB1**Tabla 3.2-11.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra EB1 durante los ATG

Temperatura °C	Especie	Posible proceso	Pérdida de peso (mg)
23-116	Agua	deshidratación	1,33
116-686	Filosilicatos	deshidroxilaciones	2,82
686-1000	carbonatos	descomposición	2,58
23-1000	TOTAL		6,73

**Fluorescencia de rayos X (FRX)**

En la Tabla 3.2-12 se recogen los resultados obtenidos de los análisis químicos de la arcilla EB1 realizados por FRX. Los elementos están expresados en óxidos (% en peso).

**Tabla 3.2-12.** Análisis químico (FRX) de arcillas de la Estación de autobuses (EB1)

Óxidos	Concentración (%)
	Muestra EB1
SiO <sub>2</sub>	51,710
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,216
Na <sub>2</sub> O	0,596
MgO	1,721
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,843
K <sub>2</sub> O	3,401
CaO	6,877
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,265
SO <sub>3</sub>	0,118
TiO <sub>2</sub>	0,443
MnO	0,037
Rb <sub>2</sub> O	0,015
SrO	0,027
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
ZrO <sub>2</sub>	0,032
BaO	0,054
Cl	0,026
Pérdida calcinación	19,610



**Plasticidad (Límites de Atterberg)**

Los ensayos de plasticidad se han llevado a cabo únicamente en la arcilla EB1, ya que la composición de todas las muestras es muy homogénea (Tabla 3.2-13).

**Tabla 3.2-13.** Límites de Atterberg para el cálculo del índice de plasticidad de arcillas EB1

Muestra de arcilla EB1	Nº de golpes	Peso húmedo	Peso seco	$\%LP = \frac{P_{hi} - P_{si}}{P_{si}} \times 100$	Porcentaje (%)
Límite Líquido	28	43,67	31,24	No procede	40
Límite Plástico	No procede	5,15	4,18	$\%LP = \frac{5,15 - 4,18}{4,18} \times 100$	23

Índice de plasticidad= Límite Líquido- Límite Plástico; IP= LL-LP; IP= 40-23= 17

### **3.2.3. Ermita de la Concepción: Muestra EC**

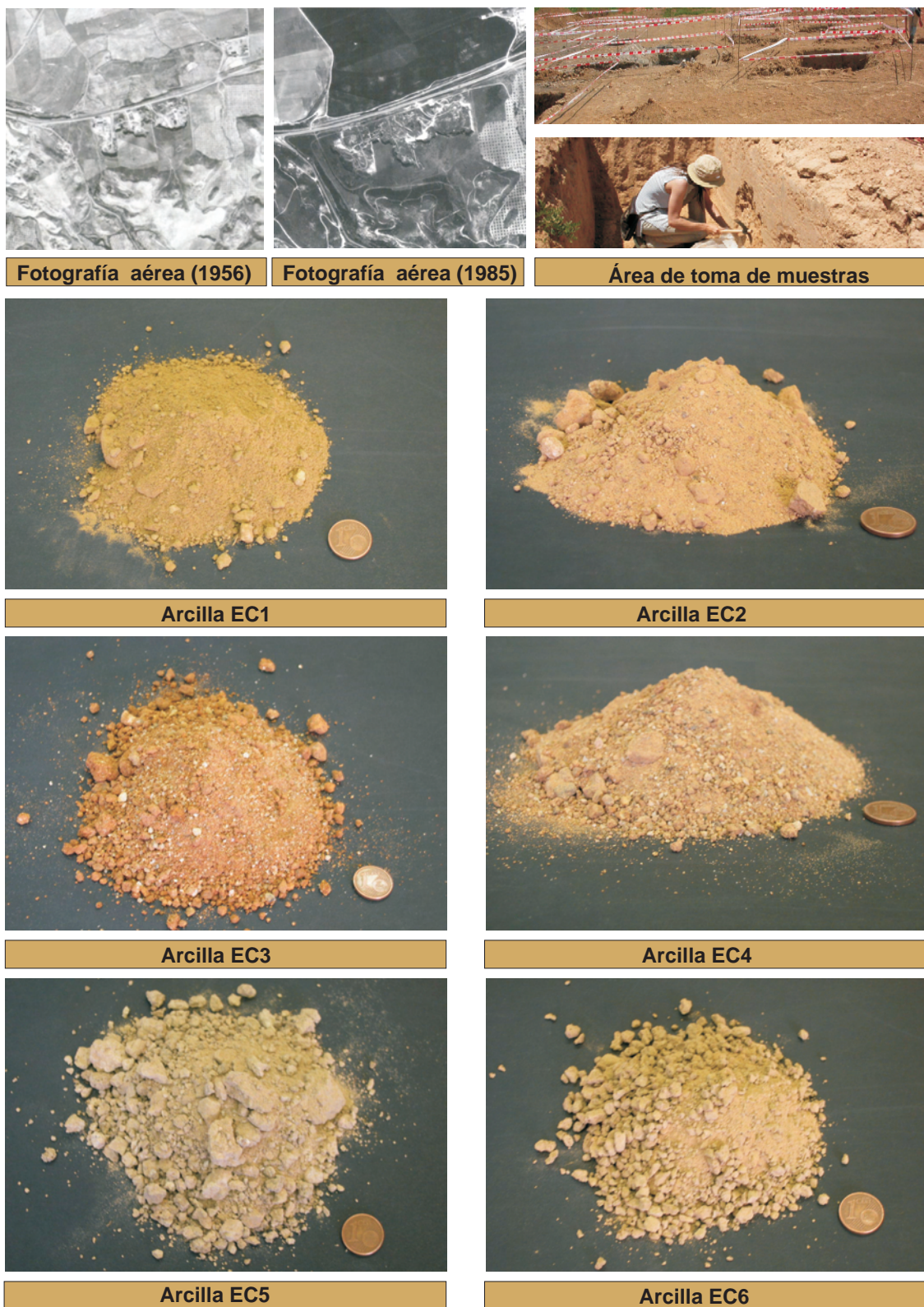
#### **Toma de muestras**

En la zona de la Ermita de la Concepción se tomaron seis muestras de arcilla “EC” (Fig.3.2-11), cuyas coordenadas geográficas son: latitud 39° 51´ N y longitud 3° 59´W, y están situadas entre el Km.1 y el Km 2 de la carretera N-400 que enlaza la ciudad de Toledo con el polígono industrial en dirección a Ocaña. Estas arcillas se localizan en la Hoja 629-IV (36-50) a escala 1:25.000 (Mapa topográfico Nacional de España) de Toledo. Las dos primeras muestras se tomaron en las proximidades de la zona residencial de Santa Bárbara, y corresponden a niveles cretácicos de margas arcillosas, que se presentan formando finas capas alternantes de coloración blanca (niveles más consistentes) y roja. Por quedar esta zona algo alejada de la Ermita de la Concepción, estas dos primeras arcillas no fueron estudiadas en detalle. El resto de muestras (EC1 a EC5) se tomaron siguiendo la carretera hacia el Este, a excepción de la EC6 que se recogió al otro lado de la misma, aprovechando las excavaciones para la construcción de la estación del tren de alta velocidad (AVE), para lo cual se contó con la ayuda de los arqueólogos de la Diputación Provincial de Toledo. En estas excavaciones se han encontrado muchos restos de ladrillos y tejas, capas de escorias y cenizas, incluso vestigios de restos de hornos cerámicos.

#### **Difracción de rayos X (DRX)**

Los análisis de DRX de la fracción total, de todas las arcillas EC analizadas muestran cuarzo, feldespatos y carbonatos (Fig.3.2-12 y Tabla 3.2-14). Los feldespatos presentes son fundamentalmente de tipo alcalino, y en las muestras EC3 y EC4 son muy abundantes. Las arcillas EC1 y EC6 contienen también plagioclasas y en la EC4 aparecen indicios de ésta.

## TOMA DE MUESTRAS *de arcillas* ERMITA DE LA CONCEPCIÓN (EC)



**Figura 3.2-11. Muestreo de arcillas históricas de la Ermita de la Concepción**

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*

Los carbonatos son calcita y dolomita, siendo mayor el porcentaje de la primera, excepto en las arcillas EC5 y EC6 que es muy similar, con un porcentaje intermedio de la misma en comparación con las muestras de arcilla de San Bernardo (SB). La arcilla EC3 no contiene calcita. Los análisis de la fracción arcilla (Tabla 3.2-15) muestran un porcentaje elevado de esmectitas, illitas y caolinitas, excepto la EC6 que sólo presenta illita.

**Tabla 3.2-14.** Análisis semicuantitativo de la mineralogía global de arcillas Ermita Concepción

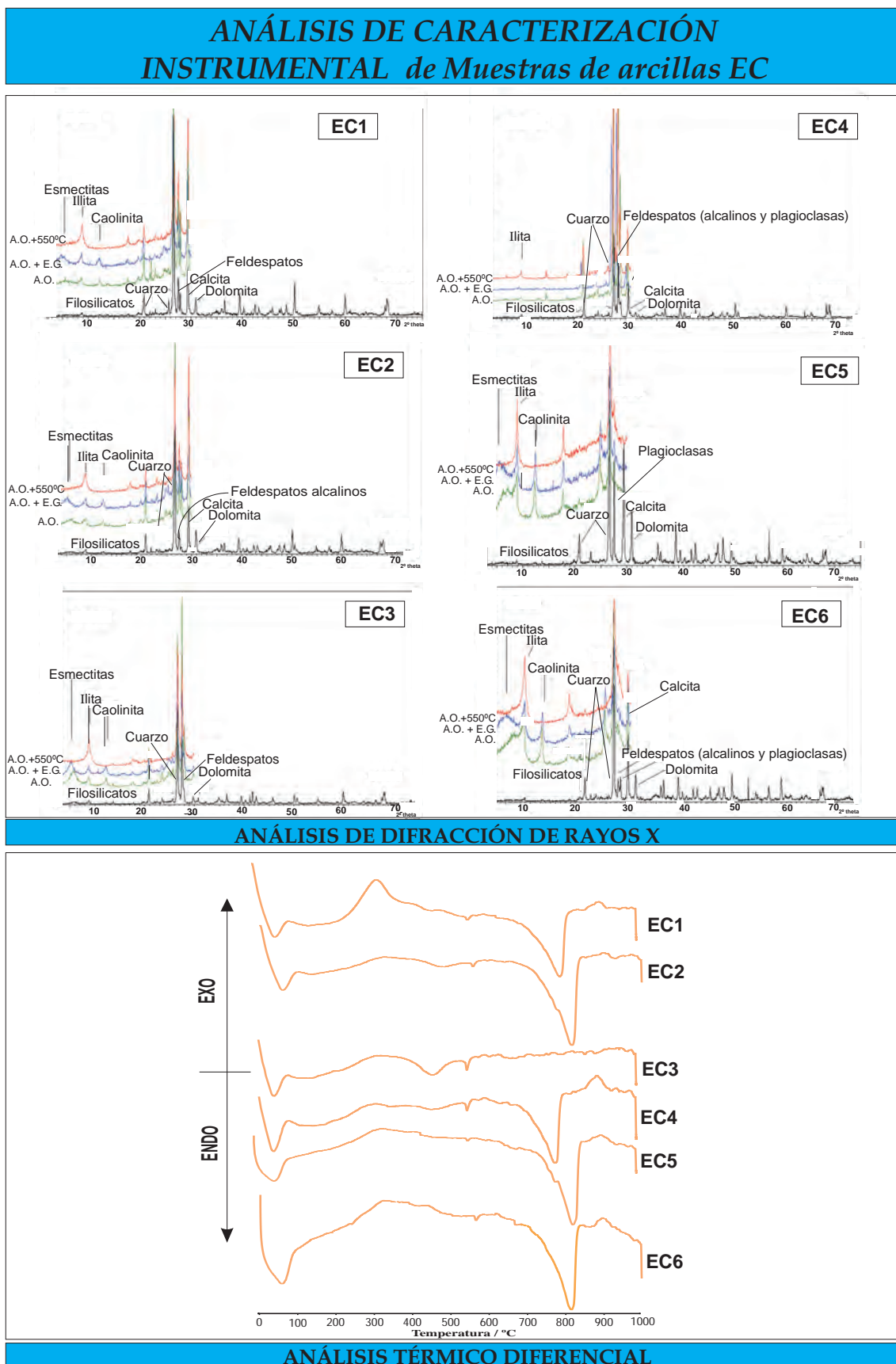
DRX FRACCION TOTAL (POLVO)							
Muestra	cuarzo	feldespatos		calcita	dolomita	Filosilicatos	
		Alcalinos	plagioclasas				
Ermita Concepción	AL-EC1	5	10	5	10	5	65
	AL-EC2	5	7	-	13	5	70
	AL-EC3	7	29	-	-	6	58
	AL-EC4	6	28	Indicios	11	5	50
	AL-EC5	7	14	-	11	10	58
	AL-EC6	8	14	10	11	10	47

**Tabla 3.2-15.** Análisis semicuantitativo de mineralogía de la fracción arcilla Ermita Concepción

FRACCION ARCILLA (AGREGADO ORIENTADO)						
Muestra	Filosilicatos	Esmectitas	illita	Caolinita	paligorskita	
Ermita Concepción	AL-EC1	65	37	20	8	-
	AL-EC2	70	48	13	9	-
	AL-EC3	58	30	15	13	-
	AL-EC4	50	-	50	-	-
	AL-EC5	58	25	25	8	-
	AL-EC6	47	14	22	11	-

### Análisis térmico diferencial (ATD)

Todas las curvas de ATD efectuados en la arcilla de la Ermita de la Concepción (Fig.3.2-12 y Tabla 3.2-16) muestran un efecto endotérmico atribuido a la deshidratación antes de 100°C.



**Figura 3.2-12.** Análisis térmicos (ATD ) y mineralógico (DRX) de arcillas Ermita de la Concepción

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*



El siguiente endotérmico presente en todas las muestras se debe a la transformación polimórfica del cuarzo, alrededor de 573°C. Otra reacción común a todas las arcillas, excepto en la EC3, corresponde a la descomposición de la calcita. En todas las muestras se producen una serie de reacciones endotérmicas y exotérmicas por encima de 900°C, debido a la descomposición y transformación de los silicatos y a la cristalización de nuevas especies cristalinas a partir de la reacción de estos con los carbonatos y la sílice presente. Algunas de las muestras tienen materia orgánica que se manifiesta con un efecto exotérmico alrededor de 340°C. Entre 100°C y 500°C tienen lugar varias deshidroxilaciones de los carbonatos, y entre 600°C y 700°C se siguen produciendo reacciones entre los filosilicatos y la dolomita que contienen las arcillas.

**Tabla 3.2-16.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra EC durante los ATG

Muestra	Temperatura (°C)		Reacción	Mineral / Sustancia
EC1	79	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)	H <sub>2</sub> O
	168	Endotérmicas	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	337	Exotérmica	oxidación	Materia orgánica
	474	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	569	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
	600-700	Exo-End-Exo	Descomposición	dolomita / Filosilicatos
	805	Endotérmica	Descomposición	calcita
	904	Exotérmica	cristalización	Silicatos cálcicos
	>904	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos-Silicatos cálcicos
EC2	77	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)	H <sub>2</sub> O
	151	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	341	Exotérmica	Oxidación	Materia carbonosa
	483	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	570	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
	600-700	Exo-End-Exo	Descomposición	dolomita / Filosilicatos
	820	Endotérmica	Descomposición	calcita
	904	Exotérmica	cristalización	Silicatos cálcicos
	931	Endotérmica	Descomposición	dolomita
	>931	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos-Silicatos cálcicos



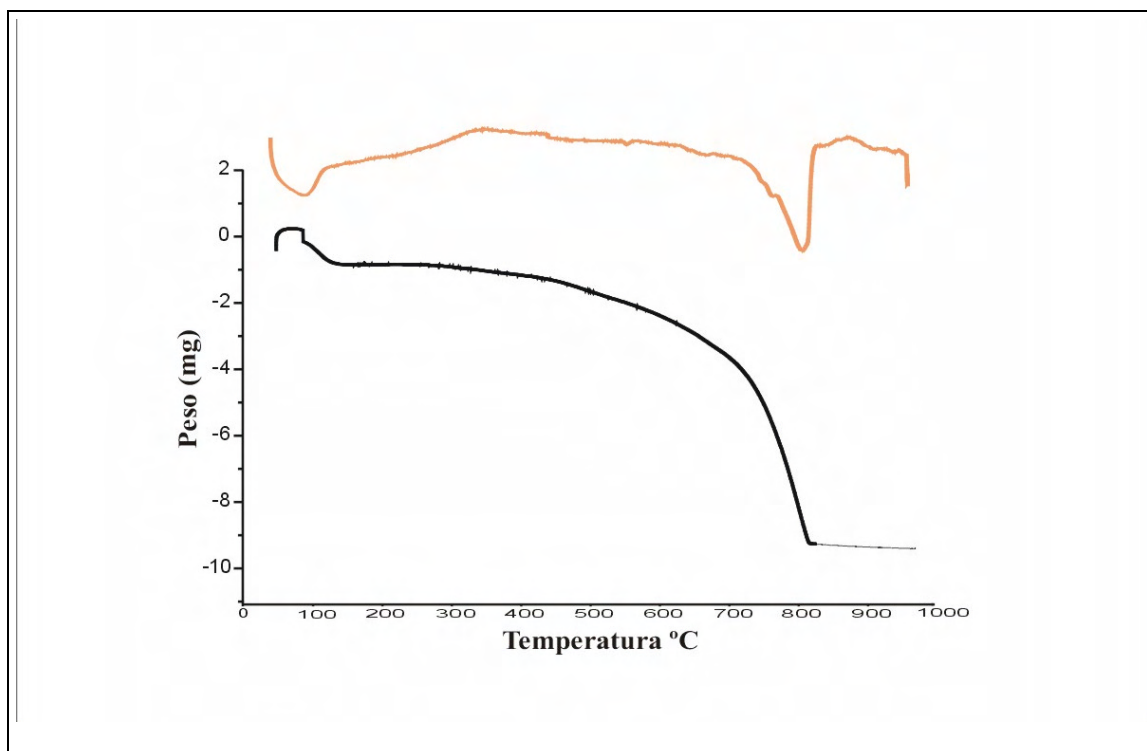
Muestra	Temperatura (°C)	Reacción	Mineral / Sustancia
EC3	76	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)
	168-245	Endotérmicas	dehidroxilación (OH) Filosilicatos
	480	Endotérmica	dehidroxilación (OH) Filosilicatos
	569	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub> cuarzo
	<600	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización Filosilicatos
EC4	76	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)
	335	Exotérmica	oxidación Materia orgánica
	372-479	Endotérmicas	dehidroxilación (OH) Filosilicatos
	569	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub> cuarzo
	600-700	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización Filosilicatos
	794	Endotérmica	Descomposición calcita
	900	Exotérmica	cristalización Silicatos cálcicos
	>900	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización Filosilicatos-Silicatos cálcicos
EC5	79	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)
	335	Exotérmica	oxidación Materia orgánica
	572	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub> cuarzo
	600-745	Exo-End-Exo	Descomposición Filosilicatos / dolomita
	839	Endotérmica	Descomposición calcita
	910	Exotérmica	Descomp-cristalización Filosilicatos-Silicatos cálcicos
	>910	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización Filosilicatos-Silicatos cálcicos
EC6	79	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)
	337	Exotérmica	oxidación Materia orgánica
	417	Endotérmica	dehidroxilación (OH) Filosilicatos
	570	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub> cuarzo
	600-745	Exo-End-Exo	Descomposición Filosilicatos / dolomita
	839	Endotérmica	Descomposición calcita
	910	Exotérmica	Descomp-cristalización Filosilicatos-Silicatos cálcicos
	>900	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización Filosilicatos-Silicatos cálcicos

### Análisis termogravimétrico (ATG)

La curva termogravimétrica de la arcilla EC5 (Fig.3.2-13 y Tabla 3.2-17) muestra tres pérdidas importantes de peso. La primera de ellas corresponde a la pérdida de agua de absorción, la segunda a la deshidroxilación de filosilicatos, y la tercera y más

importante, a la descomposición de los carbonatos, calcita y dolomita, constituyendo casi un 3% del total de la muestra. La pérdida de masa total constituye un 4,6%.

**Figura 3.2-13.** Curvas de ATD y TG de la arcilla de la Ermita de la Concepción EC5



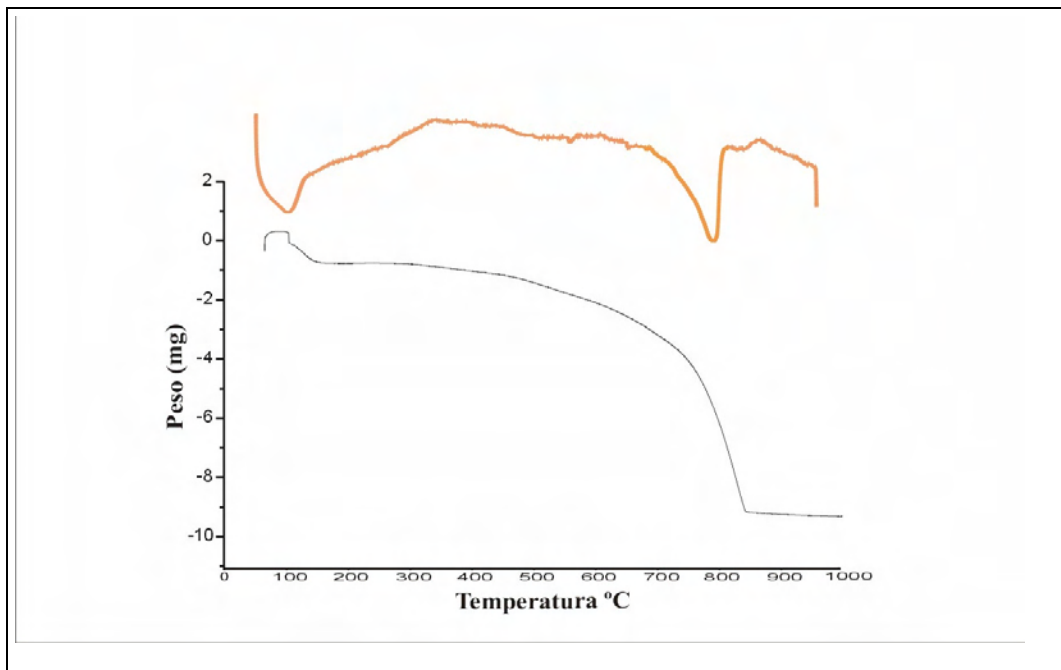
**Tabla 3.2-17.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra EC5 durante los ATG

Temperatura °C	Especie	Posible proceso	Pérdida de peso (mg)
24-119	Agua	Deshidratación	0,7
119-691	Filosilicatos	Deshidroxilaciones	2,49
691-844	carbonatos	descomposición	5,94
844-1000	TOTAL		9,26

En la arcilla EC6 se observan cuatro pérdidas de peso (Fig.3.2-14 y Tabla 3.2-18) a lo largo del calentamiento hasta 1000°C. La primera corresponde al agua de absorción, la segunda a una primera fase de deshidroxilación de los filosilicatos entre 119°C y 468°C. La tercera pérdida se debe a una segunda fase de deshidroxilación, entre 468°C y 706°C, en la que se pierde un 1% del total de la muestra. La última pérdida y

la más importante, corresponde a la descomposición de calcita y dolomita, cuya descomposición provoca una pérdida de 1,8% del peso de la muestra. La pérdida total producida en la arcilla EC6 es del 3,9%.

**Figura 3.2-14.** curvas de ATD y TG de la arcilla de la Ermita de la Concepción EC6



**Tabla 3.2-18.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra EC6 durante los ATG

Temperatura °C	Especie	Posible proceso	Pérdida de peso (mg)
23-119	Agua	deshidratación	0,87
119-468	Filosilicatos	deshidroxilaciones	0,91
468-706	Filosilicatos	deshidroxilaciones	2,26
706-817	carbonatos	descomposición	3,52
23-1000	TOTAL		7,76

### Fluorescencia de rayos X (FRX)

En la Tabla 3.2-19 se recogen los resultados obtenidos de los análisis químicos realizados por FRX en las arcillas EC5 y EC6. Los elementos están expresados en óxidos (% en peso).

**Tabla 3.2-19.** Análisis químico (FRX) de arcillas de la Ermita de la Concepción

Óxidos	Concentración (%)	
	Muestra EC5	Muestra EC6
SiO <sub>2</sub>	37,277	44,529
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,723	10,520
Na <sub>2</sub> O	0,344	0,501
MgO	2,39	2,590
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,474	2,768
K <sub>2</sub> O	2,039	2,446
CaO	18,854	13,885
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,140	0,168
SO <sub>3</sub>	0,139	0,202
TiO <sub>2</sub>	0,495	0,517
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,015	0,021
MnO	0,035	0,038
Rb <sub>2</sub> O	0,011	0,012
SrO	0,049	0,044
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005	0,003
ZrO <sub>2</sub>	0,043	0,071
BaO	0,043	0,041
Cl	0,054	0,097
Pérdida calcinación	25,86	21,530

Los porcentajes de los elementos mayoritarios (Si, Al, Fe, Mg, K y Ca) son ligeramente superiores en la muestra EC6, excepto el calcio que es mayor en la muestra EC5.

**Plasticidad (Límites de Atterberg)**

Los ensayos de plasticidad se han llevado a cabo únicamente en las arcillas EC5 y EC6, arcillas seleccionadas para la fabricación de probetas a escala de laboratorio.

**Tabla 3.2-20.** Límites de Atterberg para calcular el índice de plasticidad de arcillas EC5 y EC6

Muestra de arcilla EC5	Nº de golpes	Peso húmedo	Peso seco	$\%LP = \frac{P_{hi} - P_{si}}{P_{si}} \times 100$	Porcentaje (%)
Límite Líquido	26	21,54	15,94	No procede	35
Límite Plástico	No procede	5,89	4,91	$\%LP = \frac{5,89 - 4,91}{4,91} \times 100$	20
<b>Muestra de arcilla EC6</b>					
Límite Líquido	28	21,89	16,39	No procede	34
Límite Plástico	No procede	5,57	4,66	$\%LP = \frac{5,57 - 4,66}{4,66} \times 100$	20

Índice de plasticidad EC5= Límite Líquido- Límite Plástico; IP= LL-LP; IP= 35-20; IP= 15

Índice de plasticidad EC6= Límite Líquido- Límite Plástico; IP= LL-LP; IP= 34-20; IP= 14

### 3.2.4. La Sagra: Muestra SG

#### Toma de muestras

La muestra SG corresponde a una arcilla comercial que se considera característica y representativa de la región toledana de la Sagra. La cantera de la que se ha extraído pertenece a la empresa Hermanos Díaz Redondo S.A., que está situada en la localidad de Cobeja (Toledo).

#### Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de DRX de la arcilla comercial de la Sagra, muestran una composición mineralógica de la fracción total formada por cuarzo y feldespatos, tanto alcalinos como plagioclasas (Fig.3.2-15 y Tabla 3.2-21). Esta arcilla no tiene ningún tipo de carbonatos. El estudio de los agregados orientados indica que los filosilicatos de la muestra son esmectitas, illita y caolinita, las dos primeras en abundante y similar proporción (Tabla 3.2-22).

**Tabla 3.2-21.** Análisis semicuantitativo de la mineralogía global de la arcilla de la Sagra

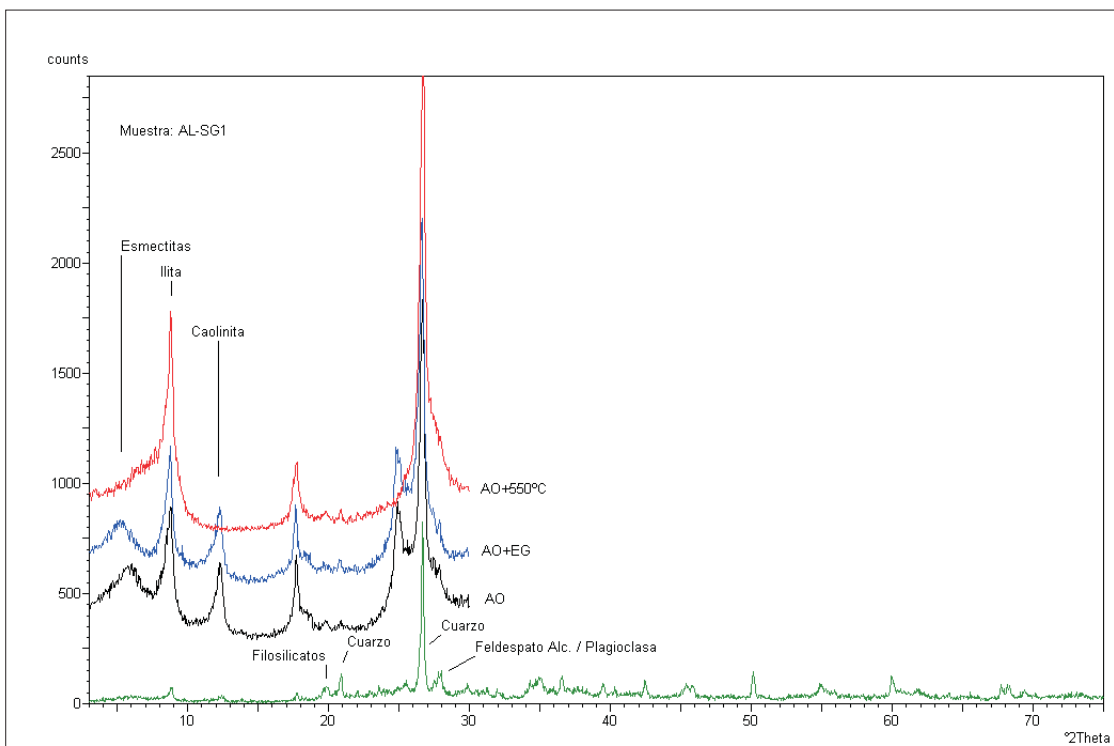
DRX FRACCION TOTAL (POLVO)						
Muestra	cuarzo	feldespatos		calcita	dolomita	Filosilicatos
		Alcalinos	plagioclasas			
SG	6	9	10	-	-	75

**Tabla 3.2-22.** Análisis semicuantitativo de la mineralogía de la fracción arcilla de la Sagra

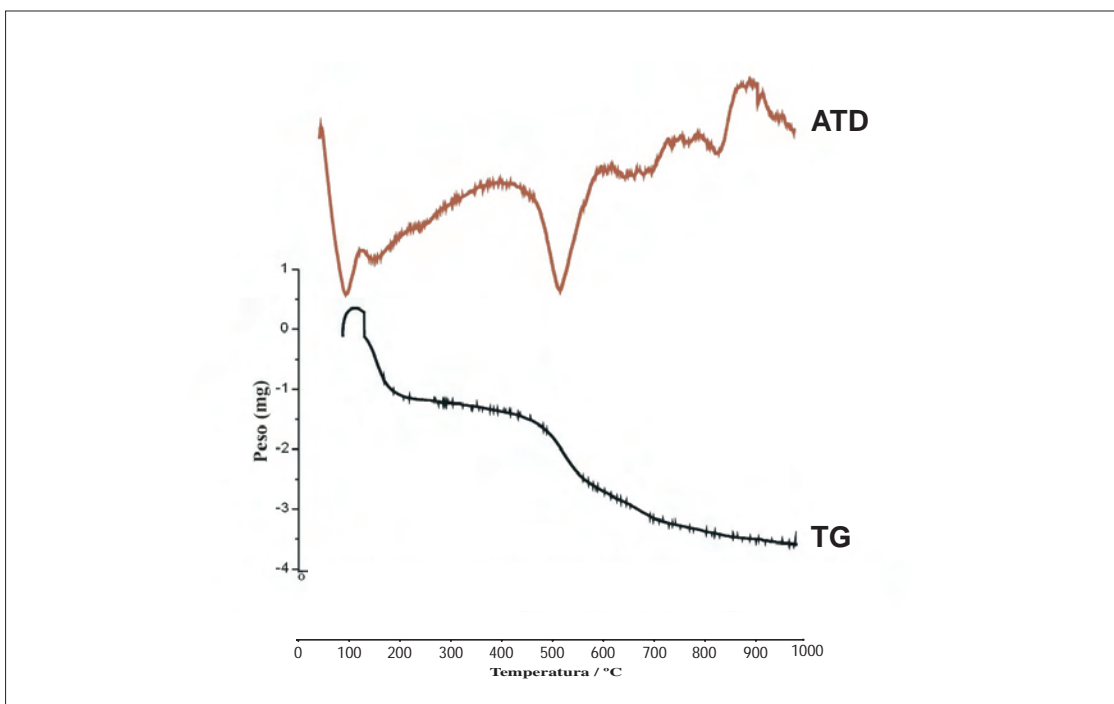
FRACCION ARCILLA (AGREGADO ORIENTADO)					
Muestra	Filosilicatos	Esmectitas	illita	Caolinita	paligorskita
SG	75	32	35	8	-



## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL de Muestra de arcilla SG



## ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



## ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

**Figura 3.2-15.** Análisis térmicos (ATD ) y mineralógico (DRX) de arcilla de la Sagra

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*

### Análisis térmico diferencial (ATD)

En la muestra SG se producen múltiples reacciones endotérmicas y exotérmicas, sobre todo por encima de 600°C (Fig.3.2-15 y Tabla 3.2-23). Las dos reacciones más comunes y más pronunciadas corresponden a dos efectos endotérmicos. El primero de ellos por deshidratación de la muestra antes de 100°C, y el segundo debido a la deshidroxilación de los filosilicatos alrededor de 520°C. La reacción endotérmica por la transformación polimórfica del cuarzo queda enmascarada por la reacción de deshidroxilación de los filosilicatos, y a 570°C se observa un ligero efecto dentro del mismo endotérmico correspondiente a la deshidroxilación.

**Tabla 3.2-23.** Tipos de reacciones producidas durante los ATD en las arcillas de la Sagra

Muestra	Temperatura (°C)		Reacción	Mineral / Sustancia
SG	74	Endotérmica	Deshidratación (H <sub>2</sub> O absorción)	H <sub>2</sub> O
	131-232	Endotérmicas	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	521	Endotérmica	dehidroxilación	(OH) Filosilicatos
	570	Endotérmica	Paso Q <sub>α</sub> → Q <sub>β</sub>	cuarzo
	600-800	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos
	840	Endotérmica	Descomposición	Carbonatos
	900-1000	Exo-End-Exo	Descomp-cristalización	Filosilicatos

### Análisis termogravimétrico (ATG)

En la arcilla de la Sagra se producen cinco pérdidas de peso cuando es sometida a calentamiento hasta 1000°C (Fig.3.2-15 y Tabla 3.2-24). La primera se debe a su deshidratación. La segunda, tercera y cuarta pérdida corresponden a deshidroxilaciones de filosilicatos, siendo la más importante la producida entre 438°C y 548°C. La última pérdida corresponde a la descomposición de los carbonatos, aunque el porcentaje es muy pequeño. La pérdida total de peso es de 1,7%.

**Tabla 3.2-24.** Reacciones y pérdidas de peso producidas en la muestra SG durante los ATG

Temperatura °C	Especie	Posible proceso	Pérdida de peso (mg)
18-119	agua	Deshidratación	0,83
119-438	filosilicatos	Deshidroxilaciones	0,61
438-548	filosilicatos	Deshidroxilaciones	1,01
548-688	filosilicatos	Deshidroxilaciones	0,59
688-1000	carbonatos	Descomposición	0,44
18-1000	TOTAL		3,48

**Fluorescencia de rayos X (FRX)**

En la tabla 3.2-25 se recogen los resultados de los análisis químicos de la arcilla EB1 realizados por FRX. Los elementos están expresados en óxidos (% en peso).

**Tabla 3.2-6.** Análisis químico (FRX) de arcilla de la Sagra

Óxidos	Concentración(%) Muestra SG
SiO <sub>2</sub>	51,584
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,971
Na <sub>2</sub> O	0,786
MgO	5,704
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,639
K <sub>2</sub> O	4,023
CaO	1,132
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,260
SO <sub>3</sub>	0,130
TiO <sub>2</sub>	0,823
MnO	0,104
Rb <sub>2</sub> O	0,025
SrO	0,014
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005
ZrO <sub>2</sub>	0,021
BaO	0,049
Cl	0,037
Pérdida Calcinación	9,610

Esta muestra de arcilla se diferencia de las anteriores en que los porcentajes de los elementos mayoritarios son más elevados, aunque la concentración de cal es menor.

#### Plasticidad (Límites de Atterberg)

Los ensayos de plasticidad se han llevado a cabo únicamente en la arcilla SG, ya que la composición de todas las muestras es muy similar.

**Tabla 3.2-22**

Muestra de arcilla SG	Nº de golpes	Peso húmedo	Peso seco	$\%LP = \frac{P_{hi} - P_{si}}{P_{si}} \times 100$	Porcentaje (%)
Límite Líquido	26	28,64	18,60	No aplicable	54
Límite Plástico	No aplicable	12,79	10,41	$\%LP = \frac{12,79 - 10,41}{10,41} \times 100$	23

Índice de plasticidad SG= Límite Líquido- Límite Plástico; IP= LL-LP; IP=59-23; IP= 36

### 3.1. LOCALIZACIÓN DE ANTIGUAS CANTERAS Y SELECCIÓN DE ARCILLAS

Una vez muestreadas las arcillas y antes de fabricar las probetas experimentales, para asegurar una mayor precisión en la localización de las canteras de procedencia de los ladrillos históricos, y así, obtener arcillas más similares a las originales empleadas en la fabricación de los ladrillos de Toledo, se han realizado los estudios complementarios: i) **Microsonda electrónica**, de los minerales presentes tanto en ladrillos históricos como en arcillas muestreadas en los alrededores de Toledo, en posibles antiguas canteras para ladrillo y teja (identificadas por **documentación arqueológica, cartografía aérea y geológica**), a través de la correlación de minerales guía o característicos se puede aproximar las arcillas de procedencia; ii) **Espectroscopia mössbauer**, que permite conocer el estado de oxidación del hierro presente. Esta técnica sirve para estudiar la atmósfera de cocción y ayuda en la determinación de temperatura original; iii) **Difracción de rayos X**, para aproximar el origen de los ladrillos mediante composiciones mineralógicas de las arcillas y de los recocidos de ladrillos considerando las transformaciones de fases minerales durante la cocción; iv) **Análisis térmico diferencial**, que además permite determinar el color de las arcillas al cocer y comparar las curvas de ATD de los ladrillos históricos, de arcillas y muestras recocidas.

#### 3.3.1. Análisis de minerales por microsonda electrónica (ME)

Todas las muestras de ladrillos históricos y de arcillas de las antiguas canteras presentan cuarzo y feldespato. Además hay minerales que no están presentes en todas las muestras, que son fácilmente identificables por ME, y cuya presencia, tanto en arcillas como en ladrillos, es bastante indicativa sobre la procedencia.

Las siguientes tablas recogen las fórmulas estructurales de estos minerales accesorios de ladrillos históricos (Tabla 3.3-1) y arcillas de las antiguas canteras (Tabla 3.3-2), inferidas del análisis por ME. Se han incluido únicamente minerales significativos que aparecen en algunos ladrillos históricos y arcillas, como granate, circón, cordierita,

aparecen en algunos ladrillos históricos y arcillas, como granate, circón, cordierita, rutilo, hematites, ilmenita, fluorapatito, pseudorutilo, gohetitas y Sillimanita, para intentar correlacionar cada ladrillo con su posible arcilla de procedencia. En el Apéndice IV figuran los análisis químicos de los granos analizados y la fórmula mineralógica real de feldespatos, cuarzos, biotitas, moscovitas y cloritas.

La Fig. 3.3-1 recoge las imágenes tomadas durante los análisis de algunos minerales accesorios presentes en las muestras de ladrillos históricos. Las Fig. 3.3-2 y 3.3-3 exhiben algunas microfotografías de minerales contenidos en las arcillas históricas.



**Tabla 3.3-1.** Análisis de microsonda electrónica en muestras de ladrillos históricos

Muestra	Óxidos													Fórmula	Mineral
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total		
DIP	49.22	33.26	9.58	0.19	7.24	0.02	0.00	0.16	0.00	0.04	0.02	0.00	99.76	(Fe,Mg) <sub>2</sub> [Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ].nH <sub>2</sub> O	cordierita
	38.21	20.59	33.52	0.85	4.40	1.03	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.05	98.77	Fe <sub>2.1</sub> Mg <sub>0.5</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
	0.03	0.83	93.25	0.22	0.20	0.00	0.04	0.03	0.01	0.04	0.00	0.01	94.83	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hematites
SEM	0.063	0.00	0.80	0.31	0.05	55.22	0.05	0.02	0.00	31.97	2.99	0.00	90.35	Ca <sub>4.72</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>0.76</sub>	Fluorapatito
	37.84	21.81	36.80	1.24	4.05	1.04	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	98.77	Fe <sub>2.2</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
	0.10	0.99	41.50	0.52	0.31	0.02	0.00	0.02	48.47	0.00	0.00	0.00	92.30	Ti <sub>1.03</sub> Fe <sub>0.99</sub> O <sub>3</sub>	ilmenita
	47.74	32.80	10.27	0.09	7.84	0.05	0.00	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	99.24	(Fe,Mg) <sub>2</sub> [Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ].nH <sub>2</sub> O	cordierita
CDO	38.25	20.96	34.43	1.57	3.25	0.79	0.00	0.01	0.06	0.08	0.00	0.00	99.60	Fe <sub>2.1</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
FAT	48.95	33.14	11.48	0.13	6.45	0.00	0.01	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00	100.27	(Fe,Mg) <sub>2</sub> [Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ].nH <sub>2</sub> O	cordierita
	3.52	0.30	80.99	0.00	0.41	0.28	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	0.03	85.93	FeO(OH)	Goethita

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

### 3. RESULTADOS-----3.3. LOCALIZACIÓN DE ANTIGUAS CANTERAS Y SELECCIÓN DE ARCILLAS

Muestra	Óxidos													Fórmula	Mineral
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total		
	33.88	24.77	24.78	0.05	8.70	0.65	0.00	0.98	0.00	0.05	0.00	0.00	94.01	Fe <sub>1.6</sub> Mg <sub>0.9</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino-Piropo)
CG2	0.18	1.77	90.40	0.31	0.39	0.00	0.00	0.01	0.09	0.00	0.00	0.00	93.25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hematites
	37.94	21.91	35.04	1.18	4.73	0.83	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.00	101.73	Fe <sub>2.1</sub> Mg <sub>0.5</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino-Piropo)
	0.04	0.39	48.43	0.54	0.12	0.04	0.02	0.02	55.53	0.02	0.00	0.00	105.35	Ti <sub>1.01</sub> Fe <sub>1.04</sub> O <sub>3</sub>	ilmenita
	46.80	33.58	11.60	0.10	6.85	0.03	0.06	0.04	0.00	0.08	0.02	0.00	99.29	(Fe,Mg) <sub>2</sub> [Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ].nH <sub>2</sub> O	cordierita
AL3	38.00	21.28	33.77	0.94	5.04	0.53	0.05	0.00	0.03	-	-	-	99.72	Fe <sub>2.2</sub> Mg <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.06</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
	35.05	62.26	0.40	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	97.78	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Cianita (Sillimanita)
AL2	38.05	21.31	32.54	0.90	5.14	0.44	0.02	0.00	0.00	-	-	-	98.49	Fe <sub>2.2</sub> Mg <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.06</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
AL1	0.01	0.36	34.08	0.83	0.20	0.04	0.00	0.03	59.61	-	-	-	95.28	Ti <sub>2.98</sub> Fe <sub>1.89</sub> O <sub>9</sub>	Pseudorutilo

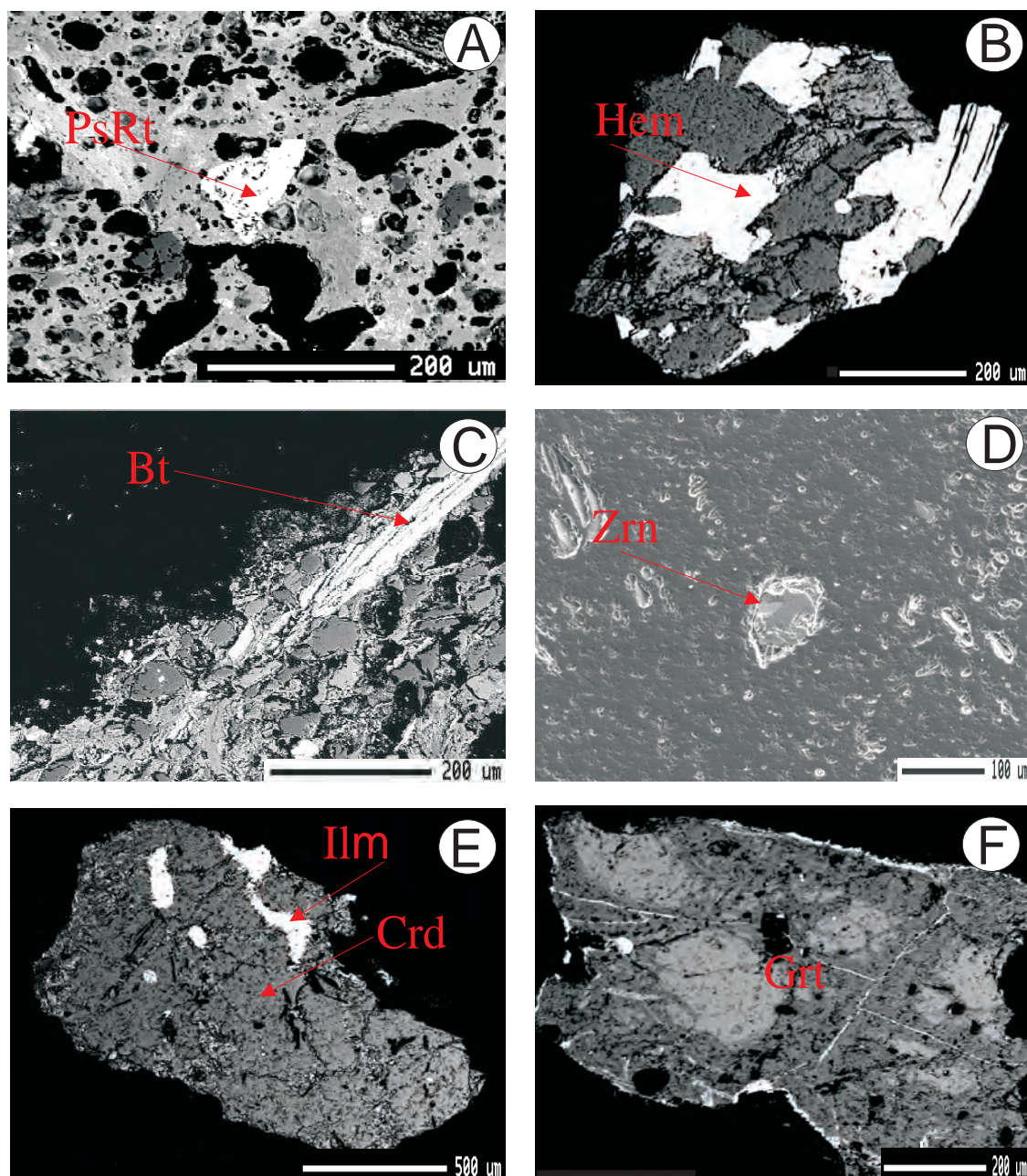
LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

### 3. RESULTADOS-----3.3. LOCALIZACIÓN DE ANTIGUAS CANTERAS Y SELECCIÓN DE ARCILLAS

Muestra	Óxidos													Fórmula	Mineral
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total		
	37.26	21.81	31.54	2.21	5.22	0.96	0.17	0.03	0.00	-	-	-	99.29	Fe <sub>2.1</sub> Mg <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.15</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
	3.03	3.64	74.19	0.98	0.78	0.45	0.10	0.05	0.02	-	0.00	-	83.47	FeO(OH)	Goethita
RFA	35.10	17.30	18.14	0.03	10.37	0.05	0.00	9.69	4.63	0.05	0.51	0.07	96.13	Fe <sub>1.4</sub> Mg <sub>1.2</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino-Piropo)
	0.29	0.83	39.85	0.41	1.88	0.01	0.00	0.07	61.48	-	-	-	104.87	Ti <sub>2.58</sub> Fe <sub>1.86</sub> O <sub>9</sub>	Pseudorutilo
CAH	43.93	23.36	4.77	0.00	2.97	17.64	0.82	0.83	0.65	0.02	0.00	0.01	95.55	Fe <sub>2.38</sub> Ca <sub>1.3</sub> Mg <sub>0.3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Grosularia)
	32.83	0.03	0.12	0.02	0.02	0.05	0.00	0.00	0.05	-	-	64.99	98.45	Zr <sub>1.34</sub> Si <sub>1.38</sub> O <sub>4</sub>	circón
CAB	0.09	0.18	37.58	3.86	0.06	0.03	0.03	0.03	56.18	0.03	0.00	0.00	98.09	Ti <sub>2.58</sub> Fe <sub>1.92</sub> O <sub>9</sub>	Pseudorutilo
	0.04	0.03	0.44	0.20	0.02	56.54	0.08	0.08	0.00	40.33	3.37	0.06	100.01	Ca <sub>4.23</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>0.74</sub>	Fluorapatito

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

# MICROSONDA ELECTRÓNICA en Ladrillos Históricos



**Figura 3.3-1.** (A) pseudorutilo en CAH; (B) hematites en CG2; (C) biotita en CAB; (D) circón en CAH; (E) ilmenita y cordierita en SEM; (F) granate en DIP

**Tabla 3.3-2.** Análisis de microsonda electrónica en muestras de arcillas históricas

Muestra	Óxidos													Fórmula	Mineral
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total		
AL-SB1	37.86	21.38	32.29	0.99	5.39	0.44	0.01	0.00	0.09	0.03	0.00	0.00	98.60	Fe <sub>1.97</sub> Mg <sub>0.6</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
AL-SB2	No contiene granos detríticos de tamaño > 0.5 mm de diámetro														
AL-SB4	37.40	21.47	32.77	1.90	5.14	0.48	0.06	0.01	0.00	0.08	0.02	0.10	99.62	Fe <sub>2</sub> Mn <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.6</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
AL-SB5	38.05	21.31	32.54	0.90	5.14	0.44	0.02	0.00	0.00	-	-	-	98.49	Fe <sub>2.2</sub> Mg <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.06</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
AL-SB6	0.07	0.01	0.18	0.12	0.01	57.15	0.12	0.02	0.00	41.86	3.38	0.00	101.66	Ca <sub>4.18</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>0.73</sub>	Fluorapatito
	38.17	21.04	35.06	0.96	4.14	0.35	0.01	0.00	0.01	0.11	0.00	0.05	99.90	Fe <sub>2.14</sub> Mg <sub>0.5</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
AL-EC2	2.39	0.09	38.63	3.36	0.02	0.01	0.02	0.06	52.55	0.00	0.00	0.00	97.40	Ti <sub>1.04</sub> Fe <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub>	ilmenita
	5.73	2.32	63.90	0.97	0.98	0.10	0.04	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	74.46	FeO(OH)	Goethita (oquerosa)
	37.01	21.77	35.09	1.68	3.38	0.42	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.05	99.70	Fe <sub>2.16</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
AL-EC3	0.29	2.65	0.26	0.08	0.02	0.10	0.06	0.00	96.43	0.01	0.13	0.02	100.34	TiO <sub>2</sub>	Rutilo
	0.01	0.02	5.47	47.08	0.20	0.01	0.02	0.00	54.77	0.00	0.00	0.00	107.79	MnTiO <sub>3</sub>	Pirofanita
AL-EC4	1.50	0.24	2.53	0.12	0.01	0.25	0.04	0.05	93.27	0.02	0.00	0.00	98.44	TiO <sub>2</sub>	Rutilo

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

### 3. RESULTADOS-----3.3. LOCALIZACIÓN DE ANTIGUAS CANTERAS Y SELECCIÓN DE ARCILLAS

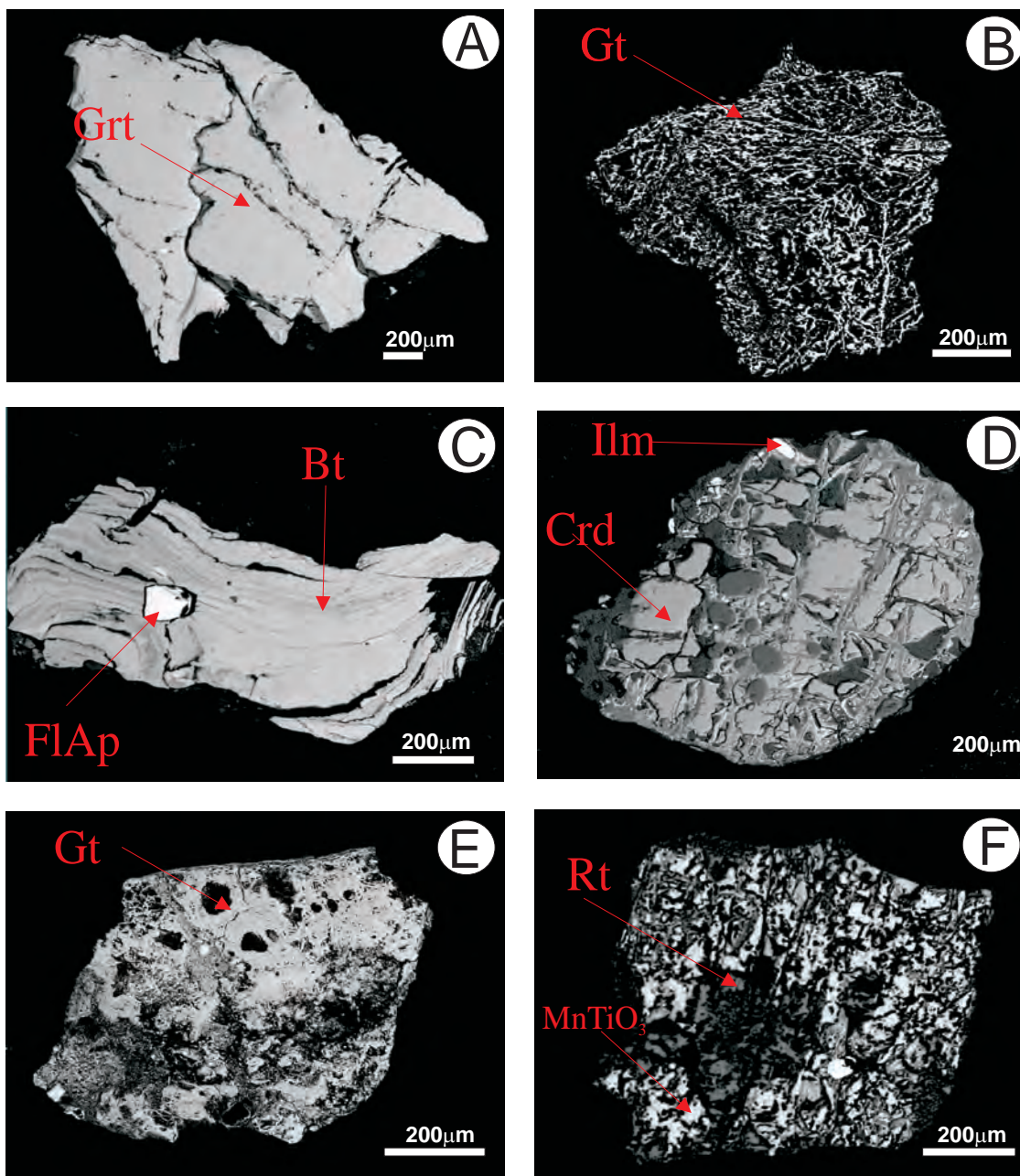
Muestra	Óxidos													Fórmula	Mineral
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total		
	36.76	21.21	35.39	1.15	3.38	0.46	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	98.52	Fe <sub>2.2</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
AL-EC5	2.75	3.00	66.34	0.16	0.40	0.09	0.04	0.03	0.06	0.51	0.00	0.10	73.65	FeO(OH)	Goethita
	0.05	0.00	0.37	0.30	0.01	55.69	0.11	0.00	0.06	43.15	4.36	0.00	102.29	Ca <sub>3.96</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>0.91</sub>	Fluorapatito
	0.01	0.01	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	101.35	0.02	0.06	0.08	101.94	TiO <sub>2</sub>	Rutilo
	37.40	21.87	33.49	1.49	4.70	0.55	0.02	0.00	0.04	0.02	0.00	0.07	100.07	Fe <sub>2.04</sub> Mn <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
AL-EC6	37.12	21.52	36.55	1.68	2.46	0.63	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	100.19	Fe <sub>2.26</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
	47.04	32.45	10.58	0.20	6.50	0.00	0.19	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	97.04	(Fe,Mg) <sub>2</sub> [Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ].nH <sub>2</sub> O	cordierita
	0.00	0.02	44.78	1.00	0.21	0.00	0.00	0.04	53.17	0.04	0.00	0.08	99.38	Ti <sub>1.06</sub> Fe <sub>0.98</sub> O <sub>3</sub>	ilmenita
AL-EB1	4.99	0.79	66.76	0.44	1.00	0.09	0.02	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	74.56	FeO(OH)	Goethita (lisa)
	40.85	22.66	35.86	0.64	4.81	0.48	0.00	0.02	0.05	0.04	0.10	0.00	105.60	Fe <sub>2.05</sub> Mg <sub>0.5</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
	34.07	0.00	0.07	0.06	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.21	0.03	63.99	98.58	Zr <sub>1.04</sub> Si <sub>1.14</sub> O <sub>4</sub>	circón
AL-EB2	38.14	21.73	35.49	0.99	4.11	0.38	0.02	0.02	0.00	0.06	0.00	0.00	100.95	Fe <sub>2.15</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
	0.00	0.06	44.99	0.44	0.20	0.00	0.00	0.00	56.67	0.00	0.00	0.00	102.75	Ti <sub>1.08</sub> Fe <sub>0.84</sub> O <sub>3</sub>	ilmenita

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN



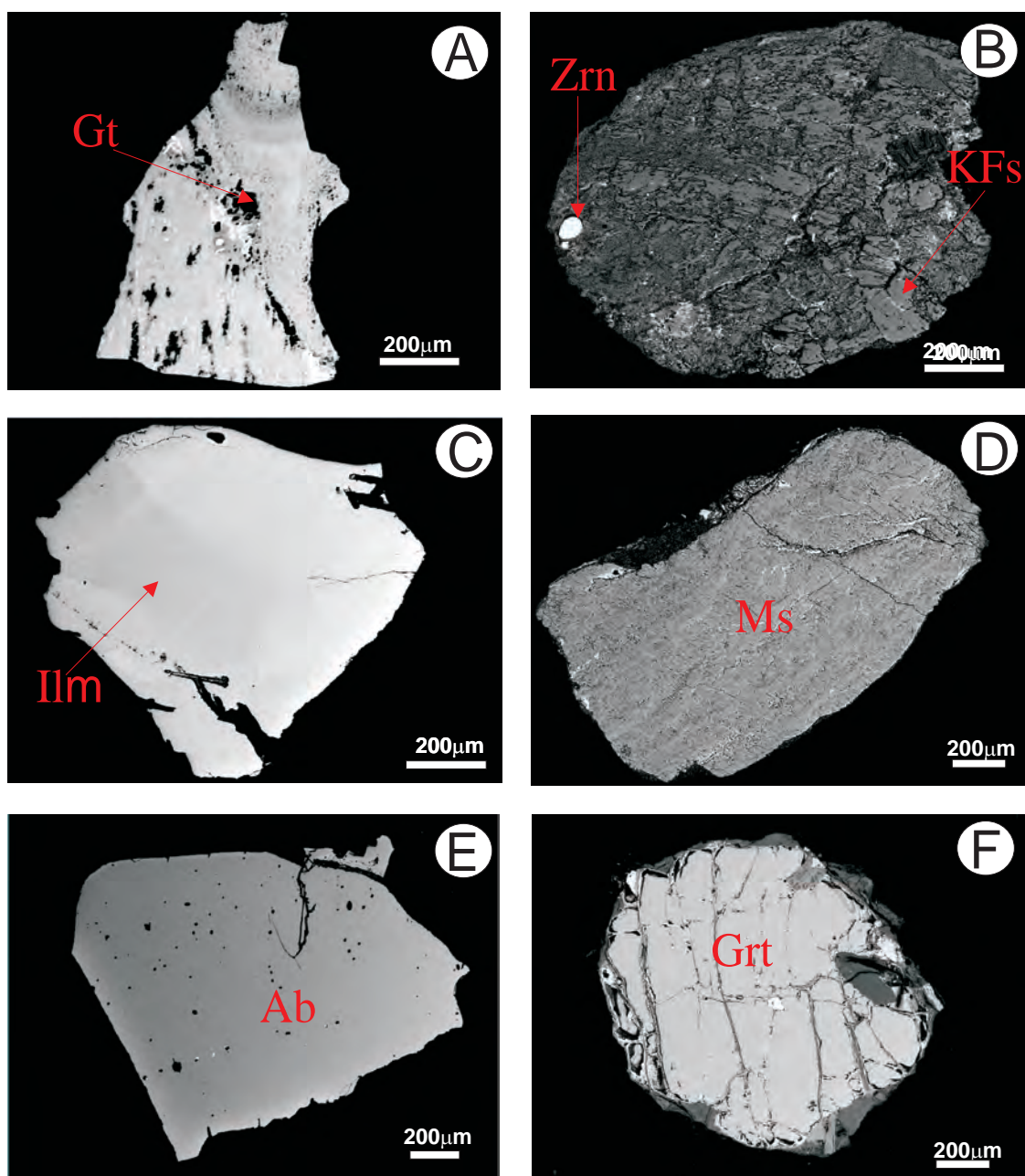
Muestra	Óxidos													Fórmula	Mineral
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total		
AL-EB3	4.75	2.44	65.73	0.78	1.01	0.09	0.02	0.01	0.00	0.65	0.00	0.00	75.55	FeO(OH)	Goethita (oquerosa)
	3.19	0.51	69.36	1.00	1.44	0.08	0.00	0.02	0.03	0.27	0.01	0.00	75.95	FeO(OH)	Goethita (fibroso-radiada)
AL-EB4	3.63	0.23	69.26	0.51	0.84	0.04	0.00	0.00	0.00	0.21	0.02	0.00	74.98	FeO(OH)	Goethita (lisa)
	38.06	21.72	36.52	0.95	3.39	0.42	0.00	0.00	0.15	0.04	0.01	0.02	101.38	Fe <sub>2.21</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	granate (Almandino)
AL-EB6	1.58	0.88	69.63	0.23	0.56	0.09	0.05	0.02	0.00	0.46	0.42	0.00	73.95	FeO(OH)	Goethita

## MICROSONDA ELECTRÓNICA en Arcillas Históricas



**Figura 3.3-2.** (A) granate en SB4; (B) goethita (fibroso-radiada) en EB3; (C) biotita y fluorita en EC5; (D) cordierita e ilmenita en EC6; (E) goethita (oquerosa) en EC4; (F) pirofanita ( $\text{MnTiO}_3$ ) y rutilo en Ec5.

### MICROSONDA ELECTRÓNICA en Arcillas Históricas



**Figura 3.3-3.** (A) goethita en arcilla Eb1; (B) circón y feldespato potásico en Eb1; (C) ilmenita en Eb2; (D) moscovita en Eb6; (E) albita en SB6; (F) granate en Eb4.

### 3.3.2. Análisis de espectroscopía mössbauer (EM)

En todos los casos, los espectros Mössbauer exhiben el típico patrón de una cerámica: una componente paramagnética –que destaca claramente en la parte central del espectro– y una componente magnética en la que sólo están resueltos los cuatro picos externos del sextete al solaparse los dos internos centrales con los de la componente paramagnética (Fig. 3.3-4).

La componente magnética del espectro de una cerámica está constituida por sextetes correspondientes por lo general a óxidos de Fe formados durante la cocción de la cerámica, bien por la segregación de iones Fe de la estructura de los minerales arcillosos o por la deshidratación y re-cristalización de los oxihidróxidos y óxidos de Fe presentes en la arcilla. La componente paramagnética se compone de dobletes correspondientes a iones de Fe presentes en la estructura de la red de los minerales arcillosos sustituyendo al Si o Al. La temperatura y el tamaño de partícula influyen de manera importante en el carácter magnético de un compuesto, existiendo un tamaño crítico (del orden de 100 Å, en óxidos de Fe) por debajo del cual colapsa la interacción magnética hiperfina de los núcleos de Fe siendo la temperatura de transición menor que la de la misma sustancia con mayor tamaño de grano. Este fenómeno, conocido con el nombre de superparamagnetismo (spm), es el responsable de que el espectro Mössbauer a temperatura ambiente de un óxido de Fe muy finamente dividido esté constituido por un doblete. En estos casos es necesario registrar series de espectros a temperaturas bajas y estudiar la variación de la relación magnética ( $RM^*$ ) del espectro con la temperatura para distinguir las especies superparamagnéticas de las paramagnéticas. En algunos casos, la obtención de los parámetros Mössbauer a diferentes temperaturas es también determinante para llevar a cabo la caracterización inequívoca de los óxidos de Fe.

En los espectros correspondientes a las muestras RFA, AL2, SCL y COR, la componente paramagnética está constituida por un doblete simétrico centrado a  $\approx 0.3 \text{ mm s}^{-1}$ , típico de especies férricas. El espectro CAH, en cambio, presenta un doblete central asimétrico y un tercer pico situado a  $\approx 2 \text{ mm s}^{-1}$ . La forma de esta componente es compatible con la

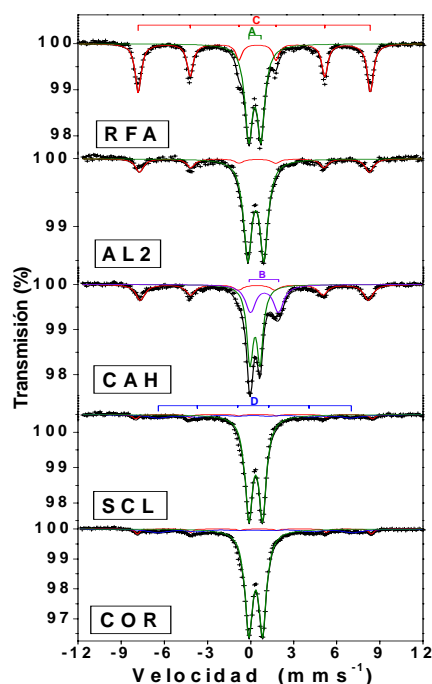
---

\* La RM se define como la relación del área de las especies magnéticas al área de todas las especies

existencia de dos dobletes en los que se solapan dos de los cuatro picos constituyentes de los mismos. La posición de estos tres picos en el espectro CAH indica que al menos un doblete férrico y otro ferroso forman parte de esta componente paramagnética.

Los cuatro picos externos del sextete magnético aparecen bien resueltos en los espectros RFA, AL2 y CAH siendo su intensidad relativamente importante en el espectro RFA. La forma de la componente magnética es muy similar en los espectros SCL y COR y sugiere la presencia de al menos dos sextetes.

**Figura 3.3-4.** - Espectros Mössbauer a temperatura ambiente. La figura muestra los espectros experimentales y los subespectros (A, B, C, D) y envoltura (línea continua en color negro) obtenidos en los ajustes.





Los espectros experimentales se ajustaron con las restricciones antes mencionadas a las siguientes especies: i) un doblete (A) y un sextete (C) en los espectros RFA y AL2); ii) dos dobletes (A y B) y un sextete (C) en el espectro CAH; y iii) un doblete (A) y dos sextetes (C y D) en el caso de los espectros SCL y COR. En la Fig. 3.3-4 se muestran los subespectros y la envolvente obtenidos de los citados ajustes, y la Tabla 3.3-3 recoge los parámetros Mössbauer, la concentración relativa ( $I_{rel}$ ) de las diferentes especies y la relación magnética, RM, de cada espectro.

**Tabla 3.3-3.** - Parámetros mössbauer a temperatura ambiente

Muestras	RFA	AL2	CAH	SCL	COR
Doblete A					
$\delta$ ( $mm\ s^{-1}$ )					
$\Delta$ ( $mm\ s^{-1}$ )	0.30 (1)	0.36 (1)	0.31 (1)	0.36 (1)	0.36 (1)
$\Gamma$ ( $mm\ s^{-1}$ )	0.86 (1)	1.14 (1)	0.72 (1)	0.96 (1)	0.96 (1)
$I_{rel}$ (%)	0.64 (1)	0.69 (6)	0.53 (1)	0.64 (1)	0.64 (1)
	52.6 (4)	78.1 (5)	44.9 (6)	79.9 (9)	79.3 (9)
Doblete B					
$\delta$ ( $mm\ s^{-1}$ )					
$\Delta$ ( $mm\ s^{-1}$ )	-	-	0.97 (1)	-	-
$\Gamma$ ( $mm\ s^{-1}$ )	-	-	1.95 (3)	-	-
$I_{rel}$ (%)	-	-	0.86 (2)	-	-
	-	-	26.7 (7)	-	-
Sextete C					
$\delta$ ( $mm\ s^{-1}$ )					
$2\epsilon$ ( $mm\ s^{-1}$ )	0.37 (1)	0.37 (1)	0.35 (1)	0.38 (2)	0.41 (1)
$\Gamma$ ( $mm\ s^{-1}$ )	-0.22 (1)	-0.22 (3)	-0.17 (2)	-0.28 (4)	-0.30 (3)
$H$ (T)	0.52 (1)	0.69 (5)	0.78 (3)	0.47 (7)	0.41 (5)
$I_{rel}$ (%)	50.4 (1)	49.9 (1)	49.5 (1)	51.4 (1)	50.8 (1)
	47.4 (7)	21.9 (9)	28 (2)	5.3 (7)	5.3 (7)
Sextete D					
$\delta$ ( $mm\ s^{-1}$ )	-	-	-	0.24 (6)	0.28 (5)
$2\epsilon$ ( $mm\ s^{-1}$ )	-	-	-	0.1 (1)	0.12 (8)
$\Gamma$ ( $mm\ s^{-1}$ )	-	-	-	1.8 (2)	1.8 (2)
$H$ (T)	-	-	-	42.0 (4)	42.5 (4)
$I_{rel}$ (%)	-	-	-	15 (2)	15 (2)
RM	0.47	0.22	0.28	0.20	0.21
( $I_{C+D}/I_{tot}$ )					

$\delta$  = desplazamiento isomérico (relativo a  $\alpha$ -Fe);  $\Delta$  = desdoblamiento cuadrupolar;  $2\epsilon$  = desplazamiento cuadrupolar;  $\Gamma$  = anchura de línea a media altura;  $H$  = campo magnético hiperfino;  $I_{rel}$  = Intensidad relativa; RM = relación magnética. Los números entre paréntesis indican el error en la última cifra.



Los parámetros del doblete A corresponden a  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica y son asignables a iones  $\text{Fe}^{3+}$  en la red de silicatos o a óxidos férricos superparamagnéticos. Los parámetros de B son típicos de iones ferrosos de espín alto como los presentes en algunos silicatos ferromagnesianos.

Los parámetros obtenidos para el sextete C coinciden con los de la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). El menor valor de H y el ensanchamiento de línea que presenta el sextete C en AL2 y CAH es compatible con la presencia en estas muestras de hematita substituida,  $(\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ . La importante relajación magnética que exhibe el sextete D, acorde con su enorme valor de  $\Gamma$ , dificulta la caracterización de este sextete, precisándose para ello de la realización del análisis mössbauer a bajas temperaturas.

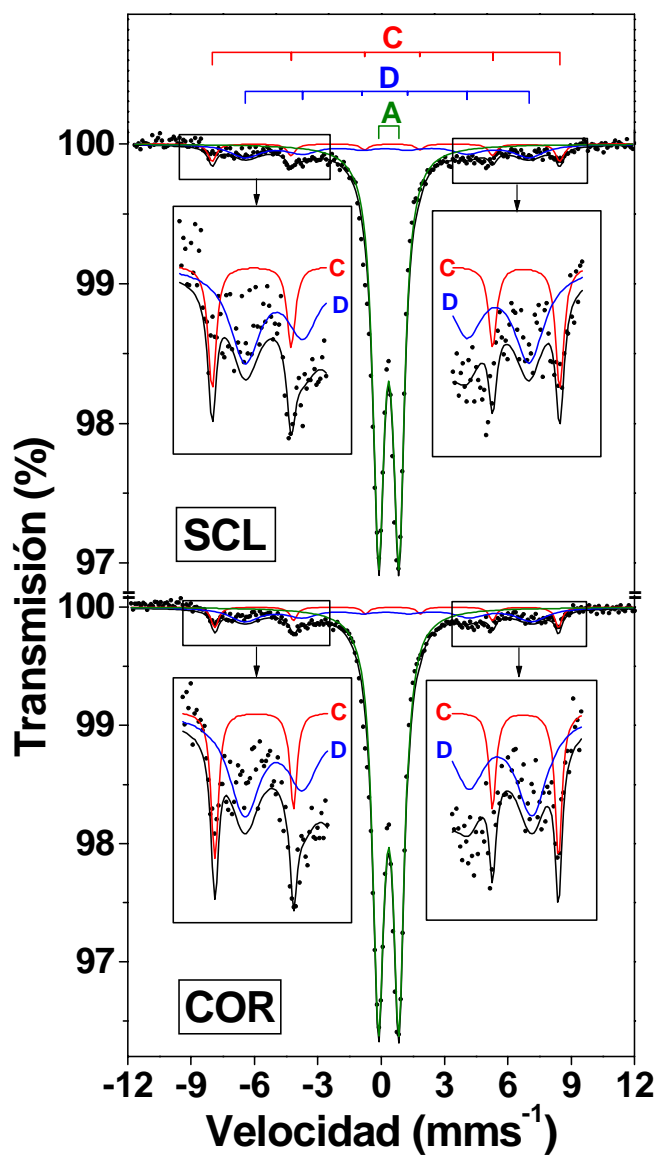
La ausencia de especies ferrosas en los espectros de las muestras RFA, AL2, SCL y COR permite deducir que la cocción fue llevada a cabo en atmósfera oxidante. La relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  de 0.36 obtenida para la muestra CAH indica, en cambio, una atmósfera de cocción moderadamente reductora, probablemente producida por la deficiente ventilación del horno. La quema durante la cocción de los residuos orgánicos existentes en la arcilla, puede originar una reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  en el interior de la pieza dando lugar a un núcleo gris-negro (“black core”) frecuente en muchas cerámicas y ladrillos. Puesto que la muestra CAH procede de una pieza que contiene corazón, la presencia de iones ferrosos puede ser atribuible ambos factores. En caso de que esta muestra no hubiese tenido corazón negro, la presencia de iones ferrosos sería únicamente atribuible a las condiciones reductoras de la cocción.

La Tabla 3.3-3 y la Fig. 3.3-4 ponen de manifiesto que los espectros CAH y COR son muy semejantes. La ampliación de la parte magnética del espectro (Fig.3.3-5) muestra que tanto la situación de los picos como la relación de intensidades es idéntica en ambos espectros. Aunque no es raro encontrar cerámicas de la misma procedencia cuyos espectros Mössbauer son diferentes, sí lo es el caso contrario; es decir, es muy difícil que muestras diferentes presenten espectros tan semejantes como los obtenidos en el caso de las muestras CAH y COR. La similitud entre los espectros de las muestras CAH y COR indica una misma procedencia de la arcilla e idénticas condiciones de cocción en ambas muestras.

El valor de la RM del espectro en la muestra RFA es compatible con arcillas ferríticas, que facilitan la cristalización de la hematita durante la cocción, o también con arcillas calcáreas con partículas de calcita de gran tamaño, porque la formación de hematita se inhibe por la reacción de los minerales arcillosos con los calcáreos, y esta reacción es tanto más fácil cuanto más finamente dividido esté el material de partida. Los valores de RM de las muestras AL2, SCL y COR indican, en principio, la utilización de arcillas calcáreas. Es importante señalar que la meteorización origina la degradación del material cerámico con la consiguiente disminución del tamaño de partícula de los óxidos de Fe. Por ello, la RM de cerámicas y ladrillos antiguos fabricados con arcillas ferríticas puede presentar valores análogos a los obtenidos en piezas fabricadas con arcilla calcárea. Es necesario realizar el análisis Mössbauer a bajas temperaturas para cuantificar los óxidos superparamagnéticos y poder relacionar el valor obtenido para la RM bien con el tipo de la arcilla empleada o con la antigüedad del material. Como la hematita substituida se forma preferentemente en la cocción de arcillas calcáreas, el hallazgo de esta forma de hematita en las muestras AL2 y CAH es también un indicio del empleo de arcillas calcáreas en estas dos muestras.

En el estudio Mössbauer de cerámicas se ha demostrado que el valor del parámetro  $\Delta$  de las especies correspondientes a  $\text{Fe}^{3+}$  estructural está relacionado con la temperatura alcanzada en el proceso de cocción. Sin embargo, como tanto el tipo de arcilla como la atmósfera de cocción influyen también en el valor de este parámetro, no es posible obtener información sobre la temperatura de cocción de la muestra si no se dispone de datos adicionales. También se ha establecido que el espectro Mössbauer de una cerámica no cambia si la muestra se recuece a temperatura inferior a la de la cocción original y en condiciones de atmósfera semejantes. Los ensayos de recocción son, por tanto, una opción muy útil para obtener información sobre la temperatura y las condiciones de cocción. En ausencia de otros datos, el valor obtenido para el  $\Delta$  del doblete A en las muestras RFA, SCL y COR es indicativo de temperaturas de cocción superiores a los 800°C. El  $\Delta$  de A obtenido en el espectro AL2 sugiere, en cambio, temperaturas de cocción inferiores a los 800°C.

**Figura 3.3-5.-** Espectros Mössbauer a temperatura ambiente correspondientes a las muestras SCL y COR. La ampliación de las zonas externas del espectro muestra en detalle los dos sextetes C y D constituyentes de la parte magnética.



### **3.3.3. Difracción de rayos X (DRX)**

Se ha analizado la fracción total y los agregados orientados para diferenciar los tipos de filosilicatos presentes en las arcillas, estableciendo analogías genéticas entre ladrillos históricos y arcillas toledanas utilizando las composiciones mineralógicas.

En unos casos, como las arcillas de San Bernardo y de La Ermita de la Concepción presentan una mineralogía predominantemente calcárea, como también lo son algunas muestras de ladrillos históricos, como COR ó CG, con fases minerales de alta temperatura formadas a partir de minerales carbonatados por reacción con la sílice durante la cocción, como gehlenita y diopsido,. La muestra AL2 presenta calcita y dolomita ya que no superó la temperatura de descomposición de las mismas durante su cocción.

Por el contrario, las muestras de arcilla de la Estación de autobuses y ribera Norte del Tajo presentan una mineralogía no carbonatada con mucha cantidad de desgrasantes de tipo cuarzo y feldespatos, totalmente compatible con algunas muestras de ladrillos históricos como los romanos CAH, CAB y RFA.

Gracias a la composición mineralógica obtenida por DRX, se considera que las arcillas de San Bernardo son las más adecuadas para la fabricación de probetas a escala de laboratorio. La arcilla SB5, presenta un 25% de calcita y suficientes filosilicatos (47%) para comprobar su comportamiento en la cocción; la arcilla SB4 es más adecuada, puesto que también presenta un porcentaje considerable de calcita (16%), pero no tan elevado como el de la arcilla SB5, que podría dar problemas de desconchados y disgregación de las piezas por la formación de caliches tras la cocción. La arcilla SB4 contiene también un porcentaje considerable de filosilicatos (56%) que proporcionan una buena plasticidad, y su contenido en cuarzo es algo menor que en el caso de la arcilla SB5. Se han descartado las arcillas SB1 por su elevado porcentaje de esmectitas y presencia de paligorskita, la SB2 por la elevada cantidad de calcita, la SB3 también por su elevado contenido en calcita y presencia de paligorskita y la SB6 por no presentar dolomita en su composición necesaria para la formación de diopsido.

#### **3.3.4. Análisis térmico diferenciales (ATD)**

La finalidad principal de estos análisis en la determinación de la procedencia de los ladrillos históricos, ha sido observar la coloración que adquieren las arcillas después de la cocción, sin necesidad de utilizar un horno semi-industrial, realizando dichos análisis en menos tiempo y con menor cantidad de muestra. Estos análisis además reflejan las reacciones físico-químicas en las muestras cuando son sometidas a calentamiento, como descomposiciones, deshidrataciones y deshidroxilaciones (reacciones endotérmicas), y cristalizaciones (reacciones exotérmicas). Los ATD son muy útiles para cuantificar la presencia de carbonatos por las reacciones endotérmicas de la descomposición de los mismos.

Se ha observado que todas las arcillas de San Bernardo son de coloración salmón, mientras que las de la Estación de autobuses son todas rojas. Las arcillas de La Ermita de la Concepción son mayoritariamente de coloración salmón, excepto la EC5 y la EC6 que presentan una coloración blanca tras la cocción. Por ello, y por su composición mineralógica se han seleccionado las arcillas EC5 y EC6 para la fabricación de probetas experimentales.

#### **3.3.5. Fluorescencia de rayos X (FRX)**

A través de algunos elementos traza presentes en los ladrillos históricos y las muestras de arcilla se ha establecido una correlación para determinar la procedencia de las antiguas canteras. Los elementos que mejor se correlacionan son: Zr, Zn, Sr, Y; Ba, Sr, Cr y Ce, que se encuentran en porcentajes similares tanto en los ladrillos como en las arcillas.

El Y, Zn y Ba de las muestras de arcilla de San Bernardo (SB4 y SB5) están en proporciones muy parecidas a las calculadas en los ladrillos AL2, CG1, CG2 y CG3. Los porcentajes de Zr y Sr en los ladrillos romanos (RFA, CAB y CAH) son muy similares a los de las arcillas EB1, y las concentraciones Cr, Zn y Sr de las muestras CDO, COR, AL1, AL3 y FAT se corresponden con las de las arcillas de la Ermita de la Concepción (EC5 y EC6).

### **3.4. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PROBETAS EXPERIMENTALES**

La selección de arcillas más adecuadas para fabricar probetas experimentales, es decir, con mayores similitudes composicionales con los ladrillos históricos de Toledo se describe en otro capítulo detallando los datos arqueológicos-históricos y la analítica por DRX, ATD y ME. La elaboración de probetas a escala de laboratorio se ha realizado mediante extrusión de arcillas y por moldeo manual. La principal diferencia entre ambos moldeos de arcillas, es que en el caso de las probetas extrusionadas, se ha realizado mediante extrusión aplicando un vacío de alrededor de un 90% y en el caso de las probetas en las que se ha seguido el procedimiento tradicional, el moldeo ha sido manual empleando gradillas de madera. El proceso de secado ha sido prácticamente el mismo, con la diferencia de que en el caso de las probetas manuales el secado a temperatura ambiente ha sido de más de 24 horas, dejándolas hasta tres días al aire. El secado en estufa y la cocción en horno eléctricos ha sido el mismo para ambas probetas. Se ha considerado que la mayor diferencia entre ambos tipos de probetas estriba en la porosidad inicial de las mismas y en su posterior evolución con la temperatura de cocción. Las propiedades derivadas de esta porosidad, como la absorción y succión de agua y la resistencia a flexión se han calculado para conocer estas diferencias en el proceso de fabricación. El resto de ensayos de caracterización instrumental se ha realizado sólo en las probetas fabricadas mediante extrusión.

#### **3.4.1. Probetas de arcilla de San Bernardo: Muestra SB**

##### **I. Probetas SB4**

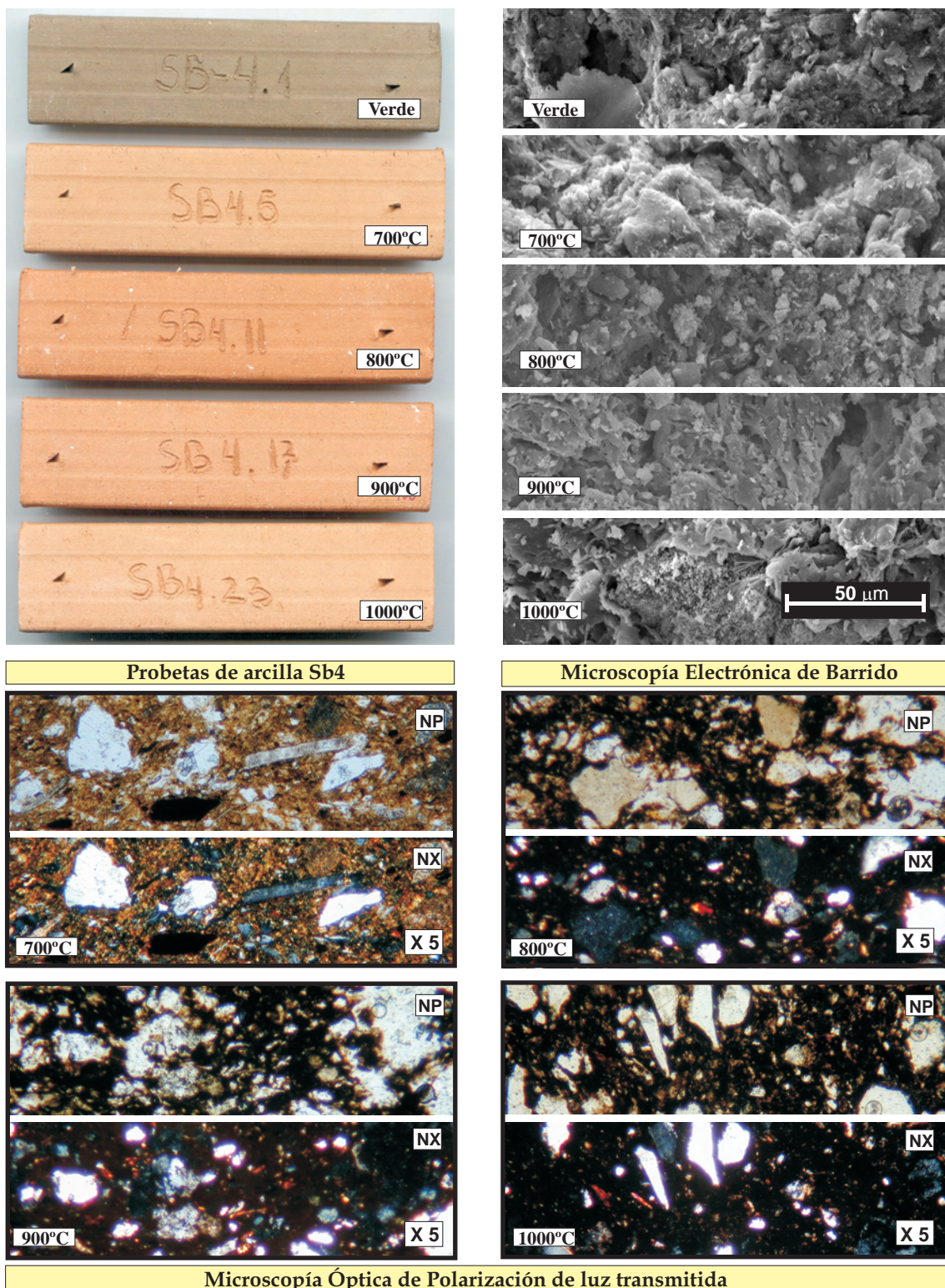
---

##### **Descripción visual y control dimensional**

Todas las probetas fabricadas con esta arcilla han sufrido una pequeña dilatación tras la cocción de las mismas. El secado y la cocción no han causado ningún problema de agrietamiento, ni desconchado por caliche. Las probetas son muy homogéneas, y el color naranja salmón es más intenso a medida que aumenta la temperatura de cocción (Fig.3.4-1). La pérdida de masa aumenta con la temperatura de cocción de las probetas (Tabla 3.4-1).



### ANÁLISIS ÓPTICO de probetas de arcilla SB4



**Figura 3.4-1.** Caracterización óptica de probetas elaboradas con la arcilla SB4, cocidas a 700°, 800°, 900° y 1000°C.

**Tabla 3.4-1.** Contracciones, pérdidas de masa y color de cocción de las probetas SB4

muestra	Contracción (%)	Pérdida de masa	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
<b>SB4-700</b>	-0,90	10,79	Y= 24,9	Marrón claro	-
			x= 0,4105		
			y= 0,3699		
<b>SB4-800</b>	-0,37	14,67	Y= 20,6	Naranja	-
			x= 0,4351		
			y= 0,3722		
<b>SB4-900</b>	-0,52	14,73	Y= 21,6	Salmón oscuro	-
			x= 0,4298		
			y= 0,3704		
<b>SB4-1000</b>	-0,59	15,21	Y= 27,8	Salmón claro	-
			x= 0,4071		
			y= 0,3678		

**Microscopia óptica de polarización con luz transmitida (MO)**

La muestra contiene porfidoblastos heterogranulares subidiomorfos y alotriomorfos, en general muy abundantes, de tamaño grueso cuarzo, feldespato y óxidos de hierro, y de grano fino también de cuarzo, feldespatos, calcitas, biotitas y moscovitas (Fig.3.4-1). Todos estos cristales están englobados en una matriz de filosilicatos y carbonatos de colores marrones anaranjados, que con el aumento de la temperatura de cocción van adquiriendo tonalidades cada vez más oscuras hasta alcanzar un color marrón oscuro oscuro casi negro que indica vitrificación de la muestra.

**Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Con el estudio de MEB se ha querido estudiar la textura de la matriz y de los granos minerales y la evolución de los mismos a medida que aumenta la temperatura de cocción (Fig.3.4-1).

En el recocido a 700°C se observa que los granos minerales no tienen una superficie suave y nítida, sobre ellos da la impresión que hay una capa de recubrimiento. También se observan láminas de filosilicatos. En el recocido a 800°C hay algunas micas y pequeños aglomerados esponjosos blanquecinos con mucho calcio en su composición, pueden corresponder a la descomposición de la calcita para dar óxido de calcio.

A 900°C se puede ver un mayor cambio en la textura de la matriz con flujos de vitrificación y homogeneización de la misma, también hay algunos huecos redondeados debido a la desgasificación de la calcita. En las probetas cocidas a 1000°C existen zonas de aspecto esponjoso similares a los antes descritos, pero en este caso de mayor tamaño, que corresponden igualmente a óxido de calcio. También hay cristalizaciones aciculares de wollastonita formando rosetas y una matriz vitrificada con poros de desgasificación.

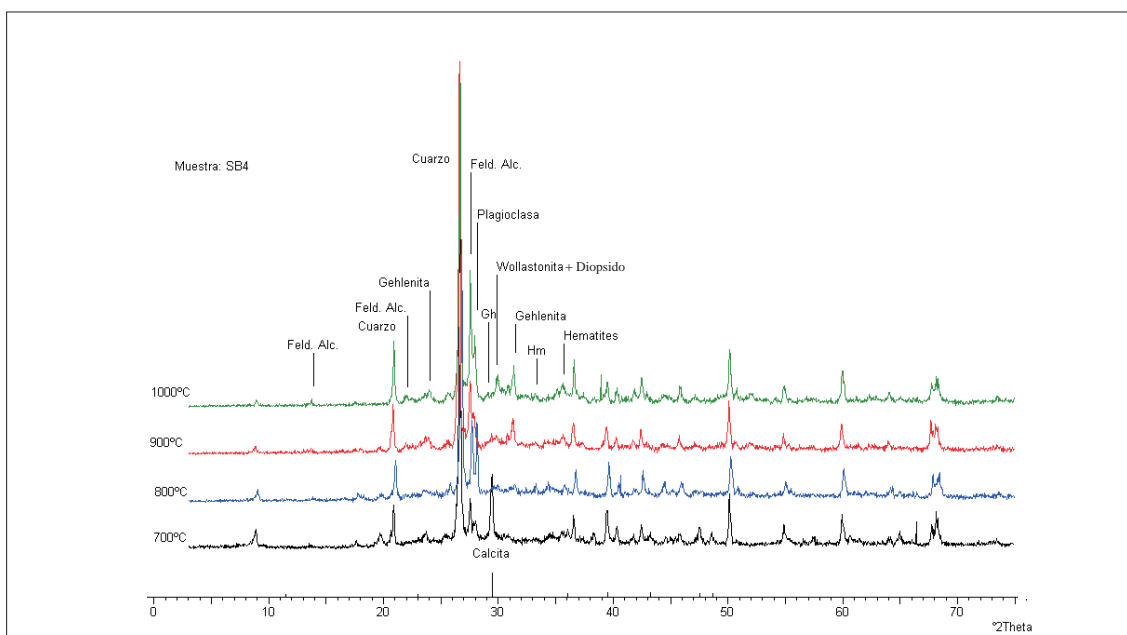
#### **Difracción de rayos X (DRX)**

La composición mineralógica de las probetas de arcilla cocidas a diferentes temperaturas (Tabla 3.4-2), evoluciona desde una composición principalmente ílico calcárea y a medida que aumenta la temperatura de cocción van apareciendo fases minerales producto de la reacción entre los componentes iniciales (Fig.3.4-2). En la cocción a 800°C la calcita ha descompuesto prácticamente en su totalidad formando aluminosilicatos cálcicos de tipo gehlenita. En la cocción a 900°C se observa el pico de esta fase con una mayor intensidad, lo que implica un aumento del contenido de la misma en la probeta. A 1000°C se observa la aparición de wollastonita y de hematites, fases minerales características de esta temperatura de cocción.

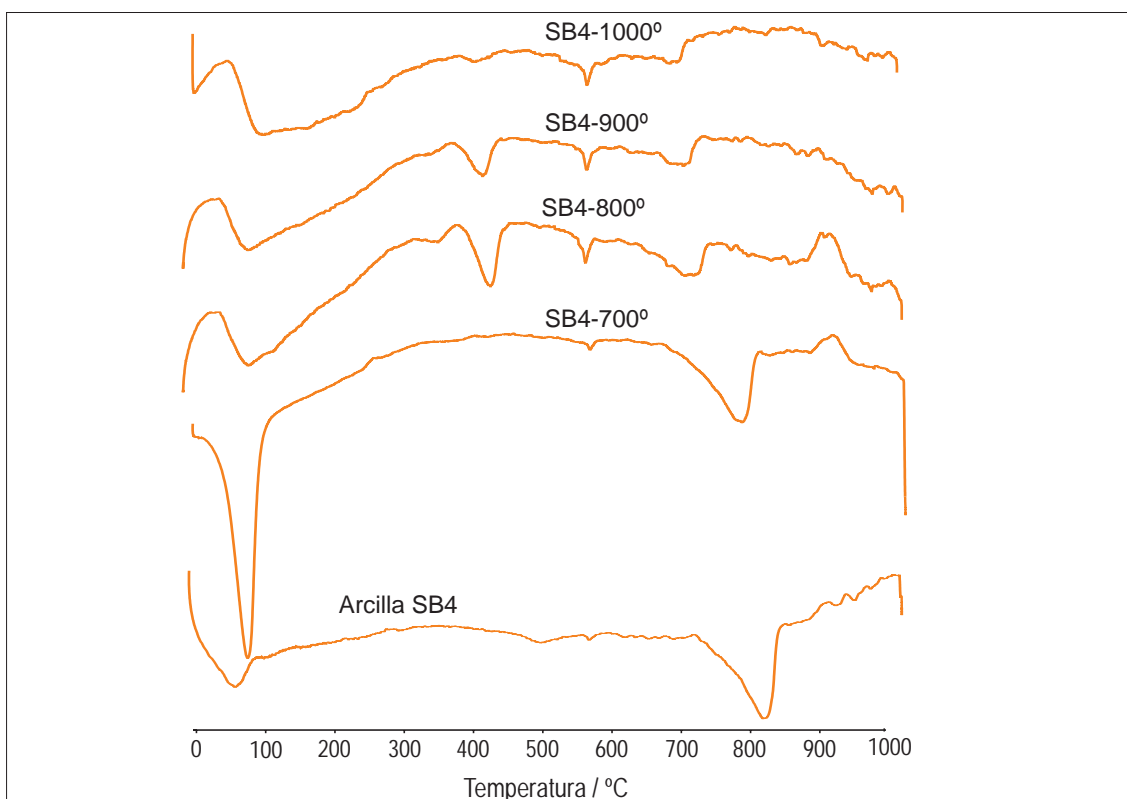
#### **Análisis Térmico diferencial (ATD)**

Las principales reacciones de cocción en las probetas de arcilla a distintas temperaturas se deben a descomposición de carbonatos alrededor de los 800°, aunque la temperatura de descomposición va descendiendo a medida que aumenta la temperatura del recocido, es decir en la cocción de la probeta a 700°C la temperatura de descomposición se produce a 790°C y en el recocido a 800° se produce alrededor de 700°C (Fig.3.4-2 y Tabla 3.4-2). La descomposición de carbonatos forma de óxido de calcio que por hidratación ambiental se transforma en portlandita, que a su vez descompone alrededor de 430°C, aunque la temperatura de descomposición también descende con el incremento de temperatura de cocción de cada probeta. Dos reacciones endotérmicas que se producen en todas las muestras, son la de deshidratación antes de 100°C y la de la transformación polimórfica del cuarzo alrededor de los 573°C.

## EVOLUCIÓN DE FASES MINERALES Y REACCIONES CON LA COCCIÓN de probetas de arcilla SB4



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de las probetas SB4



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de las probetas SB4

Figura 3.4-2. Análisis térmicos (ATD) y Mineralogía (DRX) de la arcilla Sb4 cocida a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C.

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN



Tabla 3.4-2. Evolución de la mineralogía y tipos reacciones con la cocción de probetas SB4

Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Muestra verde	Qtz / Fs / Pl / Cal / Dol / ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O EXO 342°C= M.O END 493°C= Filosilicatos. END 575°C= Qtz END 820°C= Cal EXO 900°C=Sil Calc.
700°	Qtz / Fs / Pl / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 575°C= Qtz END 790°C= Cal EXO 900°C=Sil Calc.
800°	Qtz / Fs / Pl / Ill / Gh	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 430°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 575°C= Qtz END 710°C= Cal EXO 900°C=Sil Calc.
900°	Qtz / Fs / Pl / Ill / Gh / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 425°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 575°C= Qtz END 705°C= Cal
1000°	Qtz / Fs / Pl / Gh / Wo / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 425°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 577°C= Qtz END 705°C= Cal

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Pl**: plagioclasa; **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites; **Wo**: Wollastonita (*Referencias según Kretz, 1989*). **Filosilicatos**:Filosilicatos; **Sil Calc**: Silicatos cálcicos; ; **M.O**: Materia orgánica; **END**: Reacción Endotérmica **EXO**: Reacción Exotérmica

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas de probetas extrusionadas

Se han calculado las propiedades petrofísicas tanto para las probetas de arcilla sin cocer, como para las probetas cocidas a diferentes temperaturas para comparar su evolución con el aumento de la temperatura de cocción.

Se ha calculado la contracción de secado de las probetas de arcilla, desde que fueron extruídas hasta su secado en estufa a 110°C. En la Tabla 3.4-3 se observa que las probetas sufren una contracción de alrededor del 5%, en cambio, como se puede ver en la Tabla 3.4-1 las probetas experimentaron una ligera dilatación tras la cocción. Una vez secas, se calculó la resistencia a flexión, obteniendo un valor medio.

El resultado de resistencia a flexión de la probeta tras ser sometida al ensayo de revenido disminuye hasta un poco más de la mitad del valor de la resistencia a flexión sin revenido. También se calculó la humedad de moldeo.

**Tabla 3.4-3.** Propiedades físicas de probetas de arcilla SB4 extrusionadas sin cocer

Propiedad	Contracción secado (%)	Resistencia Flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )	Humedad de moldeo (%)	Agua de revenido (%)	Flexión tras revenido (Kg/cm <sup>2</sup> )
Muestra SB4-verde	5,15	21,07	18,82	2,75	10,65

Las probetas cocidas a diferentes temperaturas se sometieron a los mismos ensayos que los ladrillos históricos (Tabla 3.4-4), excepto el ensayo de resistencia a compresión, debido a las dimensiones de la probeta. Los resultados obtenidos muestran que la resistencia a flexión aumenta con la temperatura de cocción, salvo para la probeta cocida a 1000°C, en cuyo caso la resistencia disminuye drásticamente hasta alcanzar un valor algo superior a la probeta seca. La absorción de agua aumenta desde la probeta cocida a 700°C hasta la cocida a 800°C. A 900°C disminuye ligeramente, y a 1000°C vuelve a aumentar, aunque no alcanza el valor obtenido para la probeta a 700°C. El porcentaje de succión de agua experimenta los mismos cambios que los de absorción de agua. Los valores de densidad disminuyen a partir de la probeta cocida a 700°C, y a partir de aquí los valores son más o menos similares. Por otro lado, la porosidad tiene unos valores similares en las probetas a 700, 800 y 900°C, aunque en orden ligeramente decreciente y finalmente creciente, hasta la probeta a 1000°C, que presenta un porcentaje de porosidad de hasta casi un 10% menos que la probeta a 900°C. El diámetro medio de poro, aumenta hasta la cocción a 900°C y de nuevo, en la probeta a 1000°C disminuye hasta un valor algo superior al de la probeta a 800°C.

**Tabla 3.4-4.** Propiedades físicas de probetas de arcilla cocida SB4 extrusionadas

Muestra	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (µm)
SB4-700°	34,46	18,76	0,12	1,71	33,1	0,19
SB4-800°	56,80	18,84	0,22	1,64	32,4	0,70
SB4-900°	63,36	17,37	0,19	1,62	34,82	1,22
SB4-1000°	27,15	18,40	0,24	1,64	25,85	0,96



### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas de probetas manuales

Los ensayos tecnológicos también se han llevado a cabo en las probetas manuales, por considerar que en las propiedades físicas se encontrarían las mayores diferencias con las probetas elaboradas mediante extrusionado. En las probetas manuales sin cocer (Tabla 3.4-5) sólo se ha medido la contracción de secado y la resistencia a flexión en seco. En las probetas cocidas se han llevado a cabo los mismos ensayos que en las probetas extrusionadas (Tabla 3.4-6).

**Tabla 3.4-5.** Propiedades físicas de probetas de arcilla SB4 manuales sin cocer

Muestra	Propiedad	Contracción secado (%)	Resistencia flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )
SB4-Manual		3,41	10,11

La contracción de secado es algo menor en las probetas manuales que en las extrusionadas y la resistencia a flexión en seco se reduce a casi la mitad.

**Tabla 3.4-6.** Contracción y pérdida de masa de probetas de arcilla cocida SB4 manuales

muestra	Contracción (%)	Pérdida de masa (g)
SB4-700	-0,79	10,24
SB4-800	0,08	15,65
SB4-900	0,08	15,89
SB4-1000	0,08	16,09

Las determinaciones de contracción de las probetas cocidas muestran una ligera contracción para todas las temperaturas de cocción, mientras que en las probetas extrusionadas se producían dilataciones. La pérdida de masa también es ligeramente mayor.

**Tabla 3.4-7.** Propiedades físicas de probetas de arcilla cocida SB4 manuales

Muestra	Resistencia Flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (µm)
SB4-700º	13,61	21,31	0,18	1,52	37,3	0,44
SB4-800º	38,58	21,41	0,26	1,51	38,7	0,94
SB4-900º	31,01	21,72	0,39	1,49	39,5	1,18
SB4-1000º	29,04	21,98	0,42	1,46	41,68	1,76

Los valores de resistencia a flexión se reducen a la mitad en las probetas manuales cocidas a 700°, 800° y 900°C en relación con las probetas extrusionadas (Tabla 3.4-7). Las probetas cocidas a 1000°C tienen un valor de resistencia ligeramente mayor. Los porcentajes de absorción y succión de agua se incrementan a medida que aumenta la temperatura de cocción, y en todos los casos son ligeramente superiores en relación con los valores obtenidos en las probetas extrusionadas, excepto los valores de succión a 900° y 1000°C que en las probetas manuales alcanzan casi el doble.

## **II. Probetas SB5**

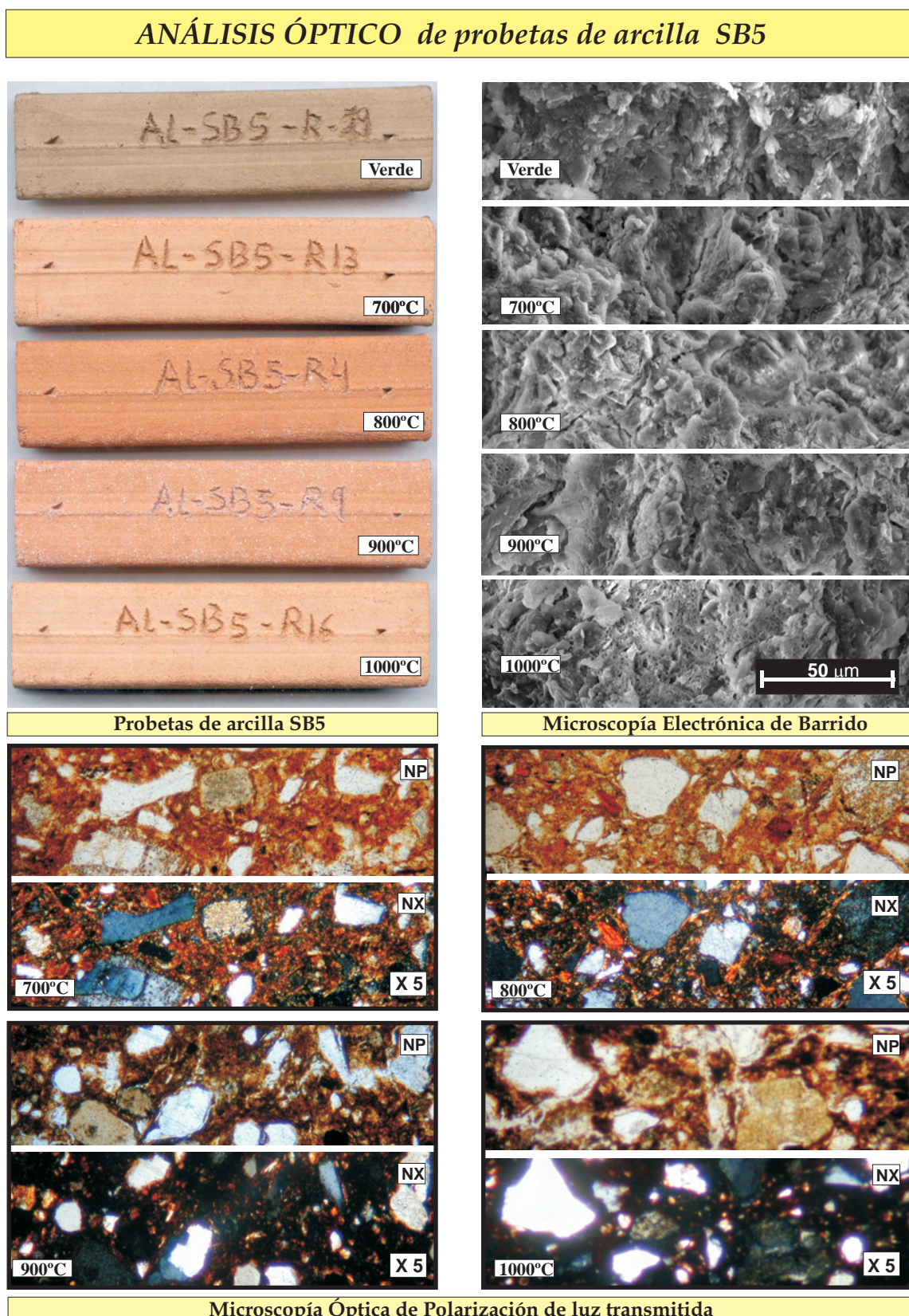
---

### **Descripción visual y control dimensional**

Las probetas de arcilla de San Bernardo fabricadas con la muestra SB5 salieron bastante defectuosas después de someterlas a cocción, debido a su elevado contenido original en carbonatos. Inicialmente se elaboró un conjunto de probetas, que una vez cocidas, sufrieron agrietamientos en las cocciones a 800 y 900°C al cabo de pocos días. En las cocidas a esta última temperatura, además de aparecer grietas en todo su conjunto presentaban un micropunteado blanco, que con el tiempo hizo que las probetas se deshiciesen.

Para solucionar este problema, se fabricó un nuevo conjunto de probetas que tras ser sacadas del horno fueron sumergidas durante 30 minutos en agua destilada, para evitar así que el óxido de calcio, producto de la descomposición de los carbonatos se hidratase lentamente con la temperatura ambiente (micro punteado blanco), y así directamente se forzó su hidratación de forma rápida, generándose un cemento calcáreo (portlandita), de forma que cementase en los poros sin aumentar y romper su volumen lentamente como había ocurrido en el caso de no haber sumergido las probetas en agua. Estas probetas no sufrieron ningún tipo de grietas y quedaron bien consolidadas (Fig.3.4-3).

En las probetas SB5 se produce dilatación únicamente en las cocciones a 700°C y 1000°C, siendo mucho mayor a esta última temperatura, ya que en los demás casos las probetas experimentan contracción sobre todo en la cocción a 800°C (Tabla 3.4-8). Aunque el contenido inicial de carbonatos es mucho mayor en las probetas de arcilla SB4, la pérdida de masa producida tras la cocción es algo menor en este caso y aumenta conforme aumenta la temperatura de cocción de las probetas, salvo en la cocción a 900°C en la que la pérdida de masa es algo menor.



**Figura 3.4-3.** Caracterización óptica de probetas elaboradas con la arcilla Sb5 cocidas a 700°, 800°, 900° y 1000°C.

**Tabla 3.4-8.** Contracciones, pérdidas de masa y color de cocción de las probetas SB4

muestra	Contracción cocción (%)	Pérdida de masa (%)	Índice CIE Yxy	Color	Observaciones
<b>SB5-700</b>	-0,15	8,63	Y= 26,0 x= 0,4049 y= 0,3699	Marrón claro	Leve corazón negro
<b>SB5-800</b>	0,89	13,69	Y= 20,1 x= 0,4423 y= 0,3743	Rojo anaranjado	-
<b>SB5-900</b>	0,31	13,51	Y= 25,2 x= 0,4158 y= 0,3677	Marrón claro	Punteado blanco por micro-caliches
<b>SB5-1000</b>	-0,81	13,78	Y= 29,0 x= 0,3987 y= 0,3692	Salmón	-

### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida (MO)

Las láminas delgadas de las probetas cocidas a diferentes temperaturas muestran como el color de la matriz es más oscuro a medida que aumenta la temperatura de cocción, partiendo de colores marrones anaranjados a 700°C hasta alcanzar colores marrones oscuros y grisáceos, ya a partir de la cocción a 900°C. Los clastos incluidos en la matriz se observan nítidamente en las probetas cocidas a 700 y 800°C, pero a partir de esta última temperatura se ven difusos y entremezclados en la matriz. Los granos minerales son principalmente de cuarzo y feldespatos, aunque también se observan biotitas y moscovitas (Fig.3.4-3).

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

A medida que aumenta la temperatura de cocción la textura de las probetas es cada vez más rugosa aunque homogénea, en la que se observa la porosidad típica de la desgasificación de los carbonatos tras la cocción en las probetas a 900 y 1000°C, creando una textura esponjosa (Fig.3.4-3). En la probeta a 900°C también hay pequeños aglomerados blanquecinos que indican la presencia de óxido cálcico, que en la probeta cocida a 1000° aparece una oquedad o burbuja donde estos gránulos se encontraban.



### **Difracción de rayos X (DRX)**

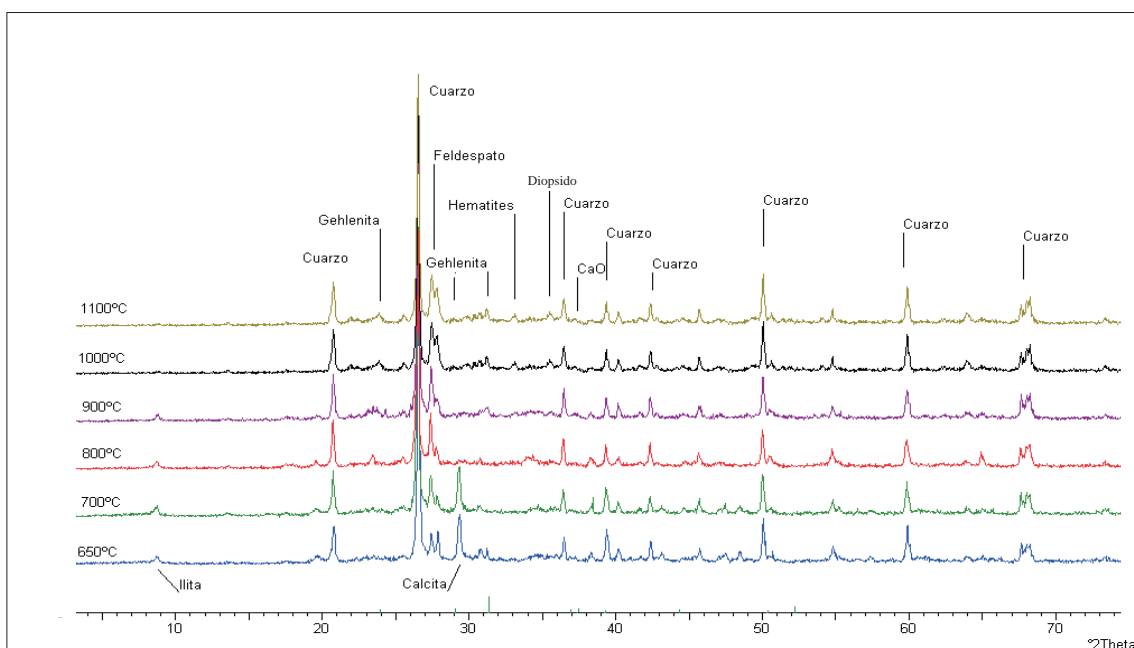
La composición mineralógica de las probetas de arcilla SB5 sin cocer presenta illíta y calcita, además de cuarzo y feldespatos de tipo alcalino y plagioclasas. En la cocción de las probetas a 700°C todavía siguen presentes las mismas fases minerales. A 800°C la calcita ha desaparecido y se observa la aparición de gehlenita a partir de la probeta cocida a 900°C. En la cocción a 1000°C aparece una nueva fase que corresponde a hematites (Fig.3.4-4).

### **Análisis térmico diferencial (ATD)**

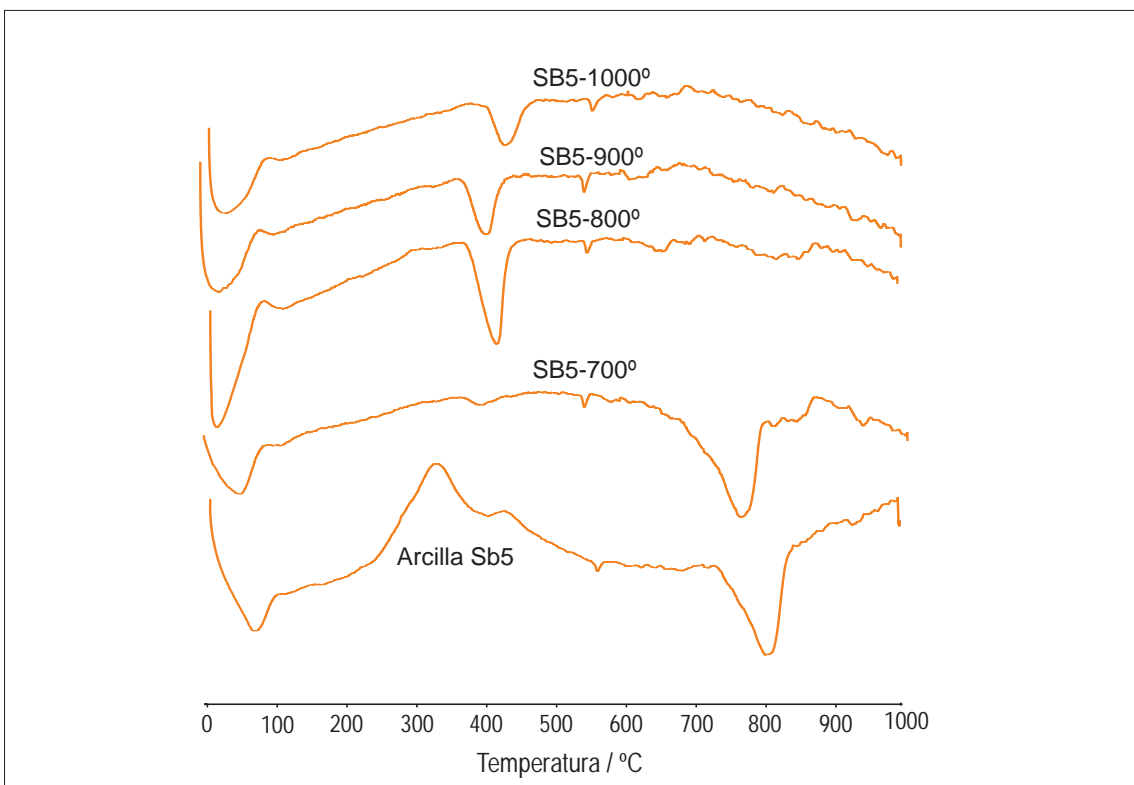
Los ATD de probetas fabricadas con la arcilla SB5 y cocidas a diferentes temperaturas, muestran la evolución de las reacciones que se producen al volver a ser sometidas a calentamiento durante el análisis (Fig.3.4-4). Las reacciones comunes en todas las probetas son las de deshidratación antes de 100°C y la transformación polimórfica del cuarzo a 573°C, y ambas se manifiestan como efectos endotérmicos. Se observa que la descomposición de la calcita se produce a unos 811°C en la probeta sin cocer, y en la probeta cocida 700°C esta temperatura disminuye por debajo de 800°C. En la probeta a 800°C toda la calcita parece que ha descompuesto, puesto que no se observa ningún pico endotérmico entre 700°C y 800°C. A partir de la probeta cocida a 700°C se observa el pico endotérmico correspondiente a la hidratación del CaO, producto de descomposición de la calcita. Este pico tiene su mínimo endotérmico entre los 420° y 440°C aproximadamente, y se llega a observar incluso hasta en la probeta cocida a 1000°C. A partir de los 600°C se observan múltiples picos endotérmicos y exotérmicos, que se deben a las reacciones entre la sílice de los filosilicatos y el cuarzo y los carbonatos presentes en las muestras, generando así nuevas fases cristalinas.



## EVOLUCIÓN DE FASES MINERALES Y REACCIONES CON LA COCCIÓN de probetas de arcilla SB5



ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de las probetas SB5



ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de las probetas SB5

Figura 3.4-4. Análisis térmicos (ATD) y Mineralogía (DRX) de la arcilla Sb5 cocida a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C.

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

**Tabla 3.4-9.** Evolución de la mineralogía y tipos reacciones con la cocción de probetas SB5

Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura recocido		
Probeta seca	Qtz / Fs / Pl / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O EXO 340°C= M.O END 575°C= Qtz END 811°C= Cal EXO-END> 900°C=Sil Calc.
700°	Qtz / Fs / Pl / Cal / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 422°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 575°C= Qtz END 790°C= Cal EXO 892°C=Sil Calc.
800°	Qtz / Fs / Pl / Ill / Ca(OH) <sub>2</sub>	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 440°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 570°C= Qtz EXO - END >600°C=Sil Calc.
900°	Qtz / Fs / Pl / Ill / Gh / Ca(OH) <sub>2</sub> / Hem	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 428°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 571°C= Qtz EXO - END >600°C=Sil Calc.
1000°	Qtz / Fs / Pl / Gh / Hem / Ca(OH) <sub>2</sub>	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 443°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 571°C= Qtz EXO - END >600°C=Sil Calc.

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Pl**: plagioclasa; **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (Referencias según Kretz, 1989). **Filosilicatos**:Filosilicatos; **Sil Calc**: Silicatos cálcicos; **M.O**: Materia orgánica; **END**: Reacción Endotérmica **EXO**: Reacción Exotérmica

### Propiedades físicas, hídras y mecánicas de probetas extrusionadas

En las probetas secas, la contracción de secado, la humedad de moldeo y el agua de revenido de la arcilla SB5 son algo mayores que el caso de la SB4, pero la mayor diferencia se encuentra en la resistencia a flexión, que en este caso es casi más del doble (Tabla 3.4-10). En cambio la resistencia a flexión después del ensayo de revenido, es algo menor en la probeta SB4.

**Tabla 3.4-10.** Propiedades físicas de probetas de arcilla SB5 extrusionadas sin cocer

Muestra	Propiedad	Contracción (%)	Resistencia Flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )	Humedad de moldeo (%)	Agua de revenido (%)	Flexión tras revenido (Kg/cm <sup>2</sup> )
SB5-verde		7,12	50,72	22,10	3,10	8,80

La resistencia a flexión de las probetas SB5 cocidas es inferior a la de las probetas secas, partiendo de valores de 32Kg/cm<sup>2</sup> que van incrementándose con la temperatura de cocción hasta alcanzar un valor próximo al de las probetas secas en el caso de las probetas cocidas a 900°C. A partir de esta temperatura, en la probeta a 1000°C la resistencia vuelve a disminuir. Esto mismo ocurre con el porcentaje de absorción de agua. No ocurre lo mismo con el porcentaje de succión de agua, que en este caso aumenta de 700 a 800°C, y a partir de aquí comienza a disminuir. Los valores de densidad van disminuyendo progresivamente hasta la probeta de 900°C, y en la de 1000°C vuelve a aumentar un poco. La porosidad aumenta hasta la probeta de 800°C, y en la de 900°C sufre un fuerte descenso volviéndose a recuperar en la probeta cocida a 1000°C hasta casi el valor que tenía en la probeta de 800°C. El diámetro medio de poro disminuye desde la probeta cocida a 700°C a la de 800°C, y a partir de esta última comienza a aumentar hasta alcanzar un gran diámetro. Los resultados de los ensayos de resistencia a flexión en las probetas SB4 son algo mayores excepto para la probeta cocida a 1000°C. Los valores de absorción de agua son en general mayores en las probetas de SB5, pero los de succión son algo menores. Los valores de densidad y diámetro medio de poro son mayores en las probetas SB5, y los de porosidad son mayores en las probetas SB4 salvo para la probeta cocida a 1000°C que en SB5 es mayor (Tabla 3.4-11).

**Tabla 3.4-11.** Propiedades físicas de probetas de arcilla cocida SB5 extrusionadas

Muestra	Resistencia flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
SB5-700	32,59	16,3	0,12	1,84	29,6	0,24
SB5-800	37,1	20,7	0,27	1,81	31,7	0,22
SB5-900	48,2	21,8	0,13	1,73	17,4	1,6
SB5-1000	38,4	19,5	0,05	1,79	30,8	2,27

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas de probetas manuales

Los ensayos tecnológicos de las probetas manuales elaboradas con la arcilla SB5 se muestran a continuación en las siguientes tablas (3.4-12 y 3.4-13).

**Tabla 3.4-12.** Propiedades físicas de probetas de arcilla SB5 manuales sin cocer

Propiedad Muestra	Contracción secado (%)	Resistencia flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )
SB5-Manual	4,67	11,96

La contracción de secado es algo menor en estas probetas manuales que en las extrusionadas con las mismas arcillas, y la resistencia a flexión en seco se reduce a casi la tercera parte.

**Tabla 3.4-13.** Contracción y pérdida de masa de probetas de arcilla cocida SB5 manuales

muestra	Contracción (%)	Pérdida de masa (g)
SB5-700	-0,40	13,62
SB5-800	-0,16	13,73
SB5-900	-0,2	13,88
SB5-1000	-0,5	13,91

Los resultados de contracción de las probetas tras la cocción muestran una ligera contracción para todas las temperaturas de cocción, mientras que en las probetas extrusionadas se producían dilataciones a 700° y 1000°C. La pérdida de masa se incrementa con la temperatura de cocción y es también bastante similar a la de las probetas extrusionadas salvo en la probeta manual a 700°C que es algo mayor que en su equivalente extrusionada.

**Tabla 3.4-14.** Propiedades físicas de probetas de arcilla cocida SB5 manuales

Muestra	Resistencia Flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
SB5-700°	3,20	17,46	0,30	1,63	31,7	0,64
SB5-800°	26,90	16,13	0,03	1,60	31,02	1,08
SB5-900°	16,14	17,97	0,37	1,58	35,23	1,22
SB5-1000°	3,89	19,56	0,50	1,53	37,39	1,46

Los valores de resistencia a flexión de las probetas manuales cocidas a 700° y 1000° no superan 4 kg/cm<sup>2</sup> (Tabla 3.4-14) mientras que en las probetas extrusionadas este valor es del orden de 35 kg/cm<sup>2</sup>. A 800° y 900° la resistencia en probetas manuales alcanza un valor algo más razonable aunque en ambos casos es menor que en las probetas extrusionadas. Los porcentajes de absorción de agua en general se incrementan a medida que aumenta la temperatura de cocción, y en todos los casos son ligeramente inferiores en relación con los valores obtenidos en las probetas extrusionadas. Los valores de succión en general son bastante más altos en todos los casos salvo en las probetas cocidas a 800° en los que el valor de succión es similar al alcanzado en las probetas extrusionadas cocidas a 1000°C.

### 3.4.2. Probetas de arcilla Estación de autobuses: Muestra EB

#### I. Probetas EB1

##### Descripción visual y control dimensional

Todas las probetas fabricadas con la arcilla EB1 presentan una coloración rojiza, que varía de una tonalidad marrón a 700°C, pasando por un rojo anaranjado a 800°C y 900°C, hasta adquirir un tono granate rojizo a 1000°C (Fig.3.4-5). Todas las probetas han experimentado dilatación tras la cocción, excepto las cocidas a 1000°C en las que se ha producido una ligera dilatación (Tabla 3.4-15). La pérdida de masa es progresiva conforme aumenta la temperatura de cocción.

**Tabla 3.4-15.** Contracciones, pérdidas de masa y color de cocción de las probetas EB1

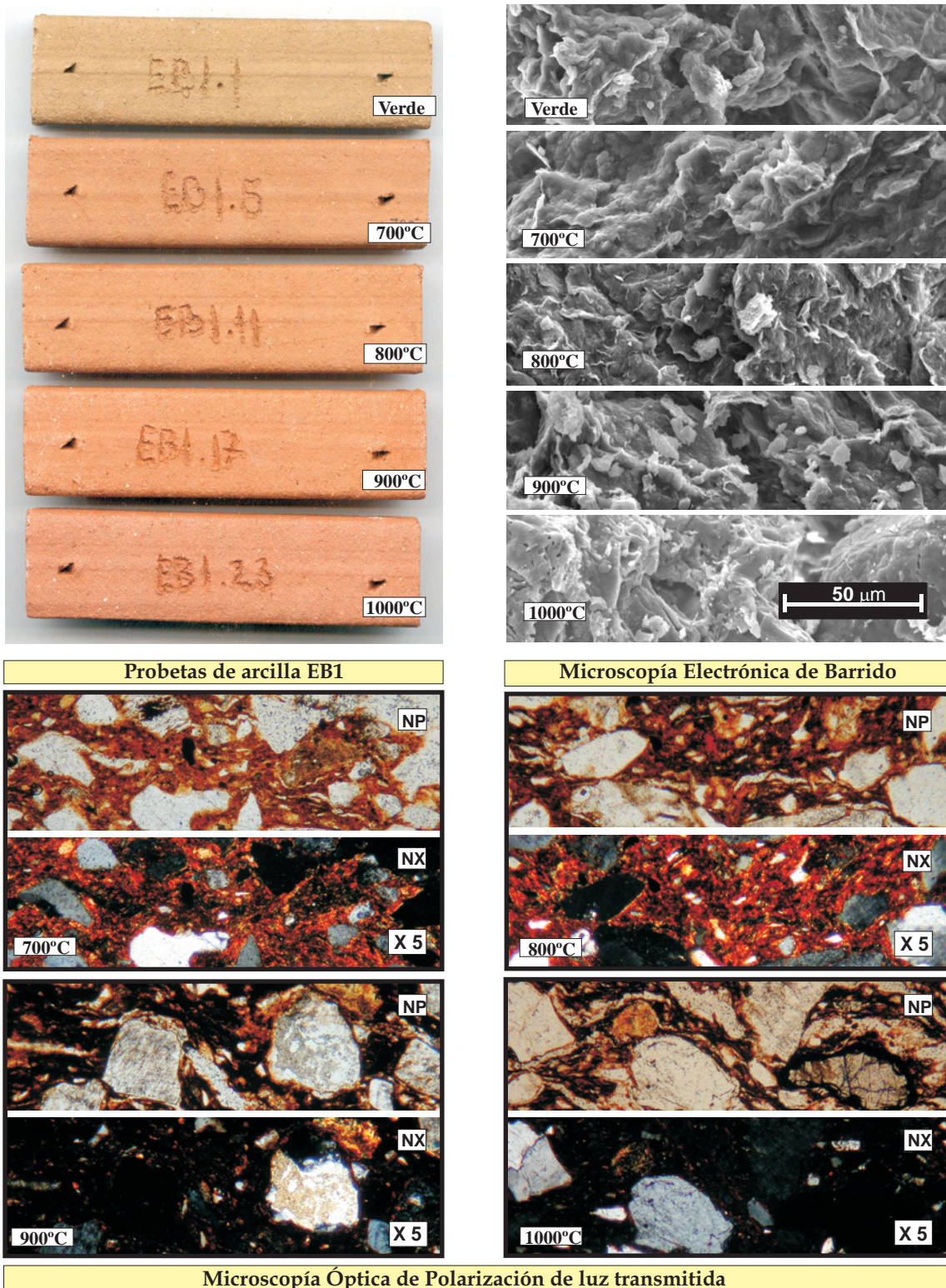
muestra	Contracción (%)	Pérdida de masa (%)	Índices CIE Yxy	Color	Observaciones
EB1-700	-0,66	4,65	Y= 16,7 x= 0,4238 y= 0,3701	marrón	-
EB1-800	-0,45	4,86	Y= 18,1 x= 0,4350 y= 0,3715	Rojo anaranjado	-
EB1-900	-0,04	5,05	Y= 18,0 x= 0,3722 y= 0,4528	Rojo anaranjado	-
EB1-1000	0,31	5,63	Y= 16,2 x= 0,4402 y= 0,3628	granate rojizo	-

##### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida (MO)

Las láminas delgadas elaboradas con las probetas EB1 muestran una gran diferencia entre las correspondientes a las probetas cocidas a 700°C y las cocidas a 1000°C, ya que la tonalidad de la matriz en el primer caso es anaranjada y el segundo es marrón oscura casi negra, debido a la vitrificación de la muestra. Se observan granos minerales angulosos y subredondeados de tamaño grueso de cuarzo y feldespato. También se observan algunos granates y óxidos de hierro (Fig.3.4-5).



## ANÁLISIS ÓPTICO de probetas de arcilla EB1



**Figura 3.4-5.** Caracterización óptica de probetas elaboradas con la arcilla EB1 cocidas a 700°, 800°, 900° y 1000°C.

### **Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La textura de la matriz y los granos minerales incluidos en la misma se van haciendo más homogéneos con el aumento de temperatura, ya que las probetas cocidas a 700°C y 800°C tienen abundantes micas, y a medida que aumenta la temperatura de cocción estos se fusionan hasta el punto en el que se observa una masa uniforme en la probeta cocida a 1000°C, en la que además hay porosidad producto de la desgasificación de la muestra por la cocción (Fig.3.4-5).

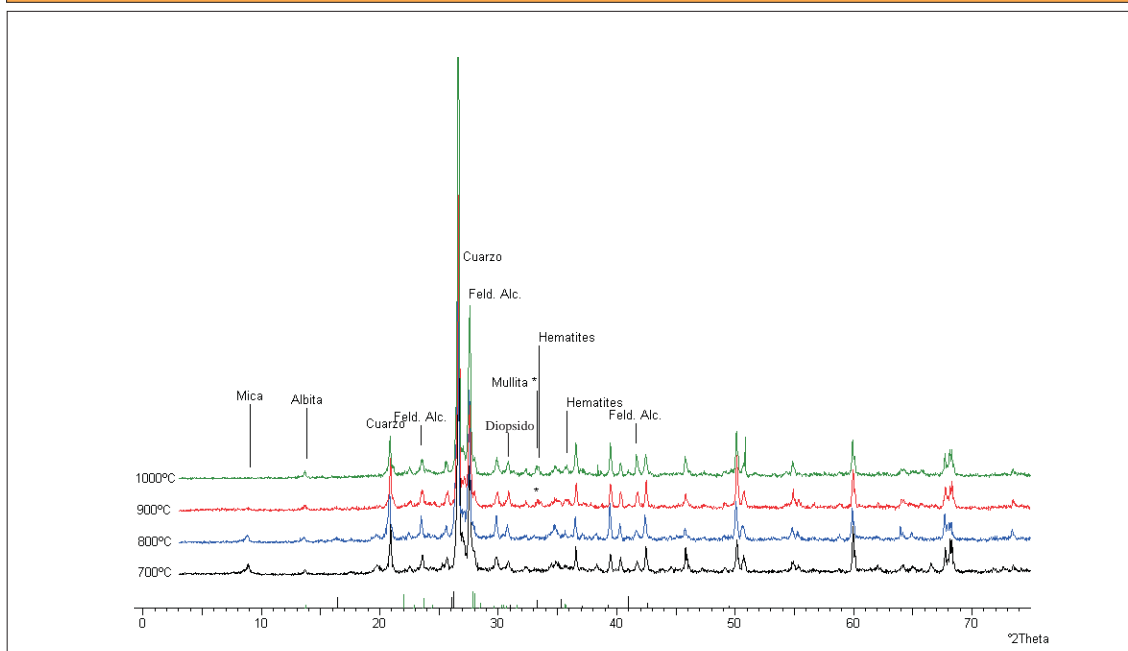
### **Difracción de rayos X (DRX)**

La composición mineralógica inicial de las probetas sin cocer está constituida por cuarzo, plagioclasa y algo de dolomita (Fig.3.4-6 y Tabla 3.4-16). Además de una gran abundancia de filosilicatos de tipo esmectita, illita y caolinita. Con la cocción de las probetas surgen nuevas fases minerales, como mullita y hematites, ambas a partir de los 900°C y a su vez es a partir de esta temperatura cuando desaparece la reflexión correspondiente a estos filosilicatos.

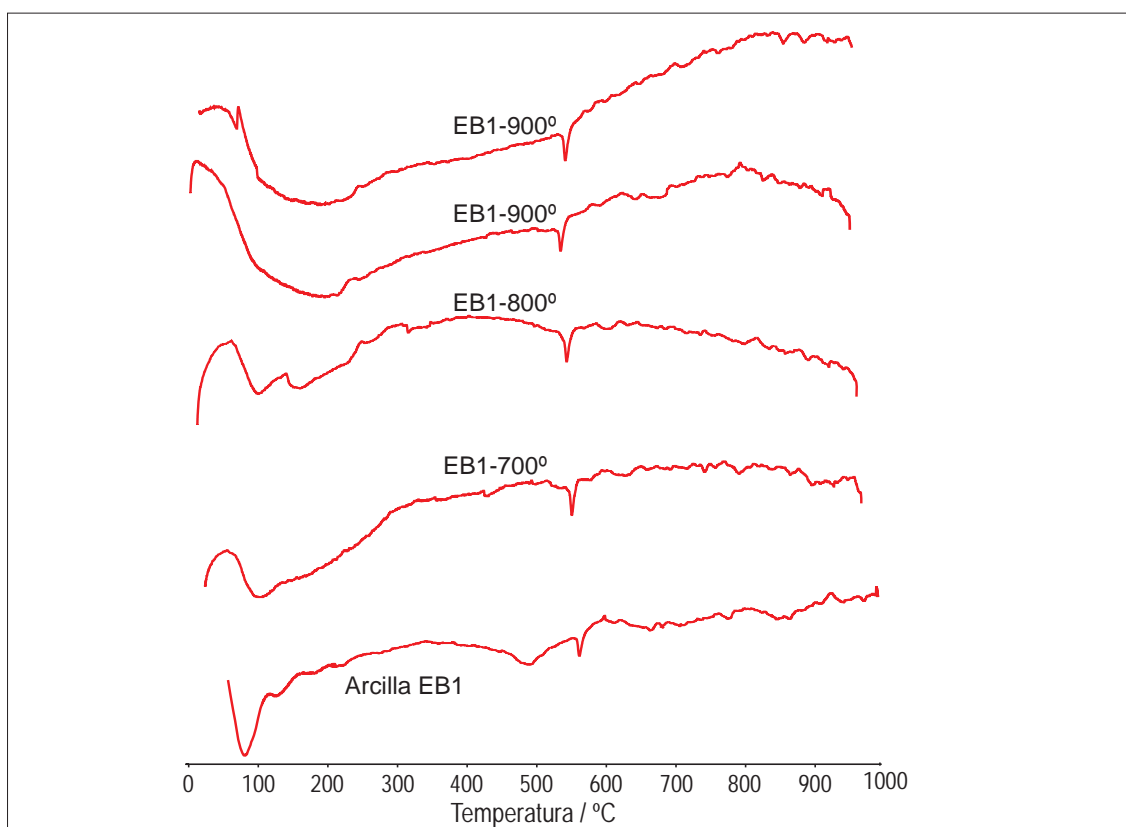
### **Análisis térmico diferencial (ATD)**

Los ATD realizados con probetas de arcilla EB1 muestran complejas reacciones endotérmicas y exotérmicas a partir de los 600°C. Otras reacciones típicas son deshidratación antes de 100°C y transformación polimórfica del cuarzo alrededor de los 570°C (Fig.3.4-6 y Tabla 3.4-16).

## EVOLUCIÓN DE FASES MINERALES Y REACCIONES CON LA COCCIÓN de probetas de arcilla EB1



### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de las probetas EB1



### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de las probetas EB1

**Figura 3.4-6. Análisis térmicos (ATD) y Mineralogía (DRX) de la arcilla Eb1 cocida a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C.**

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

**Tabla 3.4-16.** Evolución de la mineralogía y tipos reacciones con la cocción de probetas EB1

Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura cocción		
Probeta seca	Qtz / Fs / Dol / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 123°-177°-226° C= (OH) Filosilicatos END= 498 (OH) Filosilicatos END 570°C= Qtz END 717°-789°= dolomita END 858°-871°C= Sil. Calc. EXO-END> 900°C=Sil Calc.
700°	Qtz / Fs / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 569°C= Qtz EXO - END > 600°C= Sil Calc.
800°	Qtz / Fs / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 570°C= Qtz EXO - END >600°C=Sil Calc.
900°	Qtz / Fs / Ill / Hem / Mull	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 571°C= Qtz EXO - END >600°C=Sil Calc.
1000°	Qtz / Fs / Hem / Mull	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 571°C= Qtz EXO - END >600°C=Sil Calc.

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites; **Wo**: Wollastonita; **Mull**: Mullita(Referencias según Kretz, 1989). **Filosilicatos**:Filosilicatos; **Sil Calc**: Silicatos cálcicos; ; **M.O**: Materia orgánica; **END**: Reacción Endotérmica **EXO**: Reacción Exotérmica

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas de probetas extrusionadas

Los valores de contracción de secado y resistencia a flexión de la probeta seca son bastante bajos en relación con las probetas de arcilla de San Bernardo (Tabla 3.4-17). La humedad de moldeo, el agua de revenido y la resistencia a flexión tras el ensayo de revenido también dan unos valores más bajos que en el caso de las probetas SB4 y SB5.

**Tabla 3.4-17.** Propiedades físicas de probetas de arcilla EB1 extrusionadas sin cocer

Muestra	Propiedad	Contracción (%)	Resistencia Flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )	Humedad de moldeo (%)	Agua de revenido (%)	Flexión tras revenido (Kg/cm <sup>2</sup> )
EB1-Verde		5,15	12,07	14,94	2,25	7,83

Los resultados de los ensayos tecnológicos en las probetas de arcilla EB1 cocidas a diferentes temperaturas dan unos valores de resistencia a flexión y absorción de agua más bajos que en el caso de las muestras de San Bernardo (Tabla 3.4-18). La resistencia a flexión aumenta de la probeta cocida a 700° a la de 800°C y luego disminuye hasta la de 1000°C. La absorción de agua disminuye progresivamente con el aumento de temperatura de cocción en las probetas, en cambio la succión aumenta progresivamente. Los valores de densidad son muy similares a los de la arcilla SB5. El porcentaje de porosidad es más bajo que las muestras de San Bernardo, salvo en la probeta cocida a 1000°C que tiene un valor similar al de la probeta SB4 cocida también a 1000°C. El diámetro medio de poro da unos valores muy grandes sobre todo en las probetas a 700° y 1000°C, y que disminuye el de la probeta a 700°C a la de 800°C para luego volver a aumentar en la de 900°C y hacerlo más aún en la de 1000°C.

**Tabla 3.4-18.** Propiedades físicas de probetas de arcilla cocidas EB1 extrusionadas

Muestra	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
EB1-700	24,43	11,71	0,13	1,84	15,9	12,05
EB1-800	28,97	11,48	0,15	1,89	19,9	0,69
EB1-900	25,24	10,76	0,29	1,83	20,1	3,09
EB1-1000	18,34	10,54	0,29	1,82	25,26	15,05

#### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas de probetas manuales

Los ensayos tecnológicos de las probetas manuales elaboradas con la arcilla EB1 se muestran a continuación en las siguientes tablas (3.4-19 y 3.4-20).

**Tabla 3.4-19.** Propiedades físicas de probetas de arcilla EB1 manuales sin cocer

Muestra	Propiedad	Contracción secado (%)	Resistencia flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )
AL-EB1-Manual		1,52	2,7



La contracción de secado es mucho menor en estas probetas manuales que en las extrusionadas con las mismas arcillas, y la resistencia a flexión en seco es hasta casi diez veces menor.

**Tabla 3.4-20.** Contracción y pérdida de masa de probetas de arcilla cocida EB1 manuales

muestra	Contracción (%)	Pérdida de masa (g)
EB1-700	-0,82	3,32
EB1-800	-0,73	4,67
EB1-900	1,2	5,38
EB1-1000	-0,16	5,57

Los resultados obtenidos en la contracción de las probetas después de la cocción muestran dilataciones para todas las temperaturas de cocción excepto en las cocidas a 900°C que experimentan algo de contracción, mientras que en las probetas extrusionadas sólo se produce una ligera contracción a 1000°C. Las dilataciones son en general mayores en las probetas manuales. La pérdida de masa se incrementa con la temperatura de cocción y es bastante similar a la de las probetas extrusionadas, salvo en la probeta manual a 700°C que es algo menor que en su equivalente extrusionada.

**Tabla 3.4-21.** Propiedades físicas de probetas de arcilla cocida EB1 manuales

Muestra	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (µm)
EB1-700°	-	13,01	0,46	1,83	26,41	11,86
EB1-800°	-	13,01	0,46	1,70	24,68	12,28
EB1-900°	-	12,83	0,51	1,79	24,45	16,14
EB1-1000°	-	12,80	0,51	1,83	20,39	19,72

La carga de las probetas manuales elaboradas con esta arcilla EB1 ha sido nula para todas las temperaturas de cocción. Los porcentajes de absorción de agua se incrementan a medida que aumenta la temperatura de cocción, y en todos los casos son ligeramente superiores a los valores de absorción obtenidos en las probetas extrusionadas. Los valores de succión son aproximadamente el doble más altos que los de las probetas extrusionadas equivalentes.



### 3.4.3. Probetas de arcilla Ermita de la Concepción: Muestra EC

#### I. Probetas EC5

##### Descripción visual y control dimensional

Las probetas elaboradas con esta arcilla presentan una coloración mucho más clara que el resto de probetas fabricadas con las arcillas de San Bernardo y Estación de autobuses. La tonalidad de las probetas se va haciendo más clara a medida que aumenta la temperatura de cocción, desde rosa salmón claro en la probeta a 700°C hasta blanco-cremoso en la probeta cocida a 1000°C (Fig.3.4-7). Después de la cocción y pasados unos días, las probetas cocidas a 800°C experimentaron agrietamientos, llegándose a cuartear por completo. Por otro lado, las probetas cocidas a 900°C y 1000°C presentan pequeños caliches aislados. Todas las probetas excepto la cocida a 700°C experimentan contracción post-cocción (Tabla 3.4-22). La pérdida de masa es progresiva a medida que aumenta la temperatura de cocción.

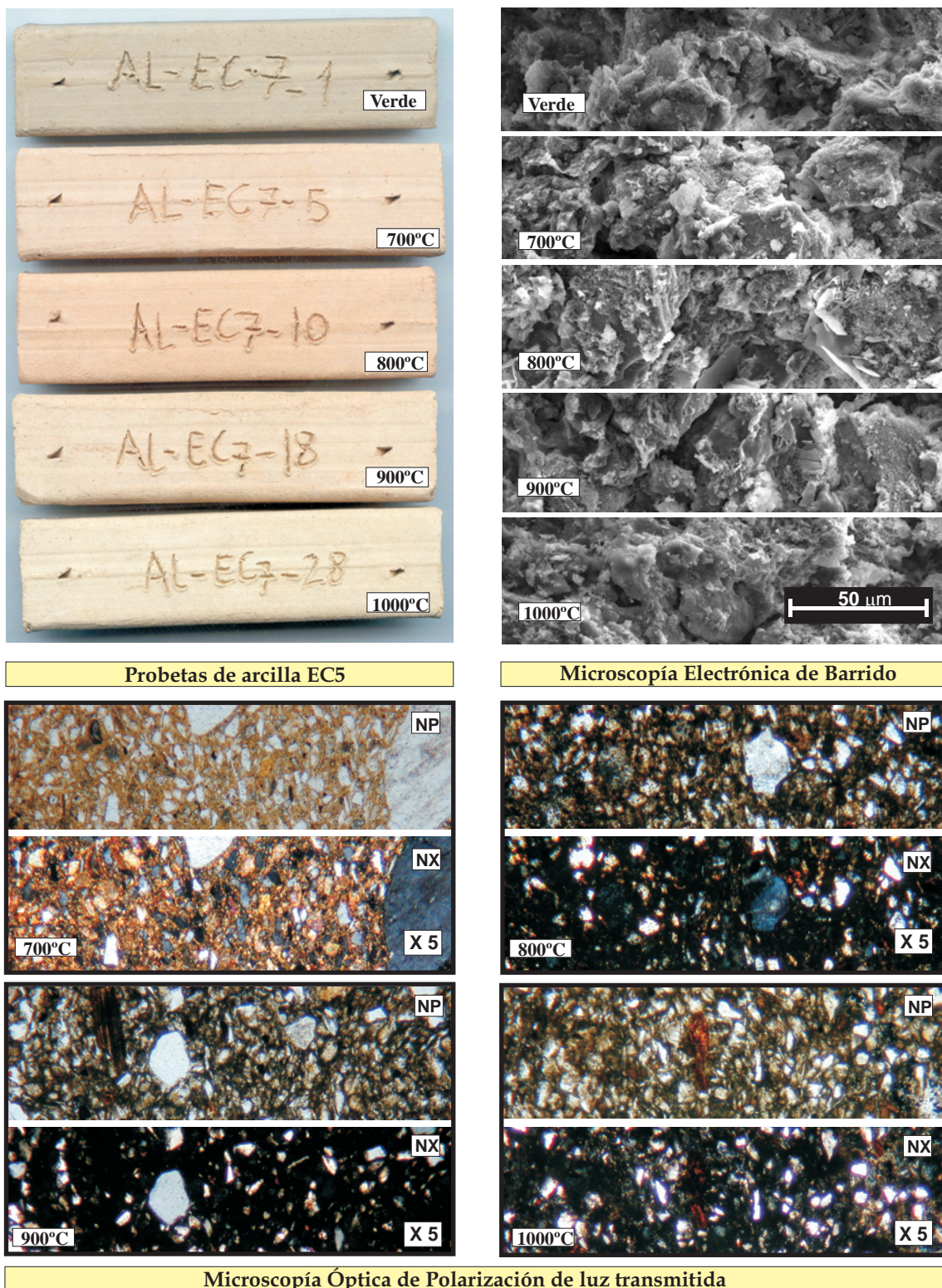
**Tabla 3.4-22.** Contracciones, pérdidas de masa y color de cocción de las probetas EC5

muestra	Contracción (%)	Pérdida de masa (%)	Índices CEI Yxy	Color	Observaciones
EC5-700	-0,94	9,41	Y= 35,6 x= 0,3892 y= 0,3679	Salmón muy claro	-
EC5-800	0,35	17,75	Y= 33,2 x= 0,4038 y= 0,3716	Salmón	-
EC5-900	0,64	18,19	Y= 37,0 x= 0,3859 y= 0,3700	Crema-rosa claro	Puntos aislados de caliches de milímetro
EC5-1000	0,14	18,24	Y= 40,8 x= 0,3764 y= 0,3716	Blanco-cremoso	Puntos aislados de caliches

##### Microscopia óptica de polarización con luz transmitida (MO)

La muestra contiene abundantes porfidoblastos heterogranulares subidiomorfos y alotriomorfos, de cuarzo, feldespato, calcita y dolomita de tamaño fino (Fig.3.4-7). También se observan abundantes cristales alargados de biotita.

### ANÁLISIS ÓPTICO de probetas de arcilla EC5



**Figura 3.4-7.** Caracterización óptica de probetas elaboradas con la arcilla Ec5 cocidas a 700°, 800°, 900° y 1000°C.

El color de la matriz va oscureciéndose a medida que aumenta la temperatura de cocción. En la probeta a 700°C los granos minerales tienen contornos nítidos y bien definidos empastados en una matriz de color naranja con tonalidades doradas. En la probeta a 800°C la matriz adquiere una tonalidad grisácea y los granos minerales aparecen rodeados de coronas de reacción de tonalidad oscura. En la probeta a 1000°C los granos minerales son más difusos y la matriz presenta un color marrón oscuro que con nicoles cruzados es completamente negro lo que indica vitrificación de la muestra.

#### **Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Bajo MEB se observa como a medida que aumenta la temperatura de cocción se producen una serie de transformaciones en la textura de la muestra. En la probeta a 800°C, se aprecian re-cristalizaciones en forma de rosas del desierto, y a partir de esta temperatura se observa el inicio de fusión con textura vitrificada (Fig.3.4-7).

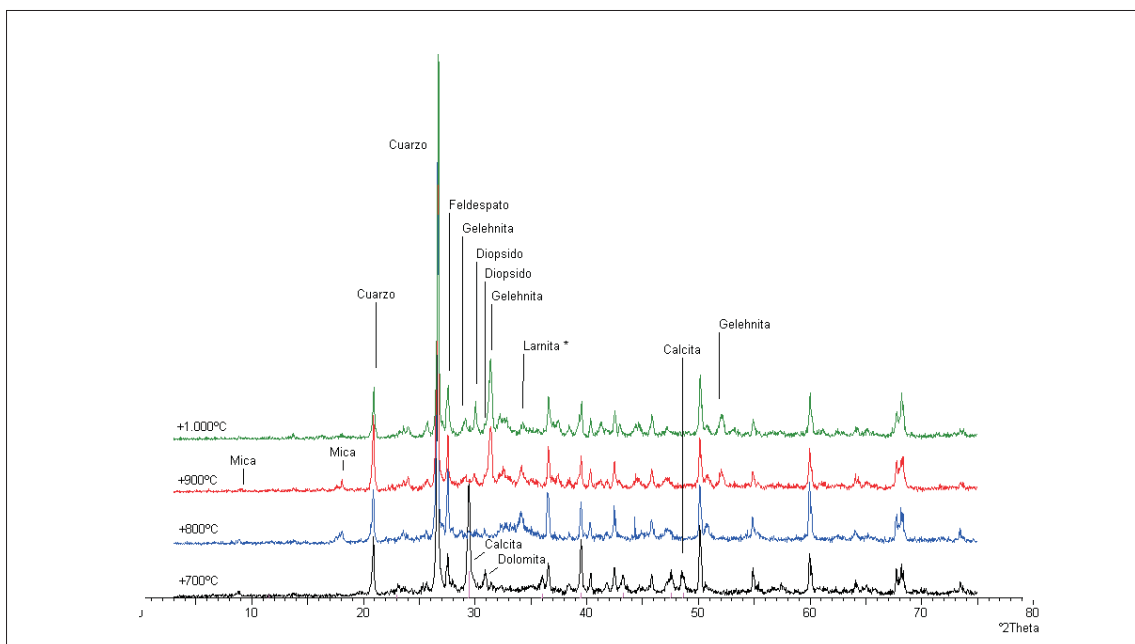
#### **Difracción de rayos X**

Los resultados de DRX de las probetas EC5 cocidas a diferentes temperaturas (Fig.3.4-8 y Tabla 3.4-23) muestran el desarrollo de gehlenita y diopsido a partir de las probetas a 800°C. El difractograma de las probetas cocidas a 900°C muestra que estas fases ya se han formado, siendo mayor la intensidad de la reflexión correspondiente a la gehlenita. Estas fases minerales han precipitado a expensas de la calcita y dolomita de la materia prima. Los difractogramas a 1000°C muestran una pequeña reflexión correspondiente a la cristalización del silicato cálcico larnita.

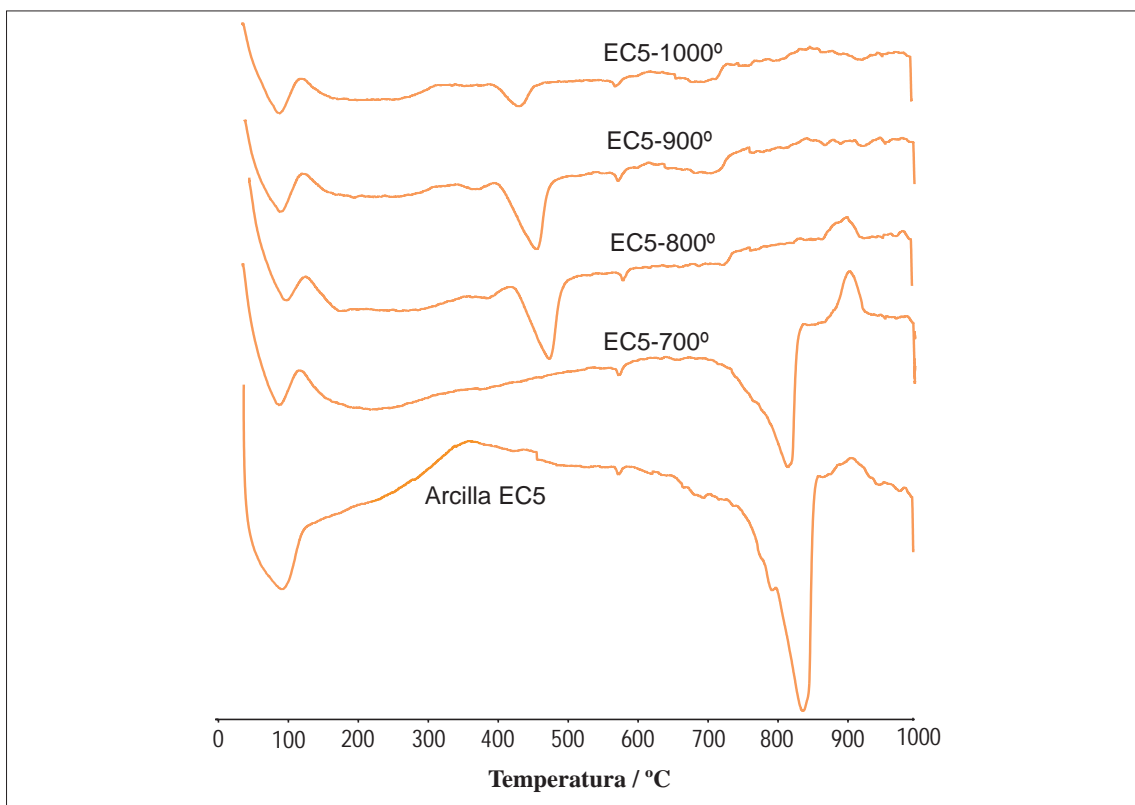
#### **Análisis térmico diferencial (ATD)**

Las curvas de ATD de las probetas de arcilla EC5 (Fig.3.4-8 y Tabla 3.4-23), muestran reacciones de deshidratación antes de 100°C y transformación polimórfica del cuarzo a unos 573°C, que se manifiestan como reacciones endotérmicos.

## EVOLUCIÓN DE FASES MINERALES Y REACCIONES CON LA COCCIÓN de probetas de arcilla EC5



ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de las probetas EC5



ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de las probetas EC5

**Figura 3.4-8.** Análisis térmicos (ATD) y Mineralogía (DRX) de la arcilla Ec5 cocida a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C.



La descomposición de la calcita se produce a 839°C en la probeta sin cocer, y en la probeta cocida a 700°C se produce a 816°C. En la probeta cocida a 800°C toda la calcita se ha descompuesto, puesto que no se observa ningún pico endotérmico entre los 700° y 800°C. A partir de la probeta cocida a 700°C se observa el pico endotérmico correspondiente a la hidratación del CaO, producto de descomposición de la calcita. Este pico tiene su mínimo endotérmico cerca de los 460°C en la probeta a 800°C, alrededor de los 450°C en la probeta cocida a 900°C, y aproximadamente a 430°C en la probeta a 1000°C. A partir de los 600°C se observan múltiples picos endotérmicos y exotérmicos, que se deben a las reacciones entre la sílice de los filosilicatos, el cuarzo y los carbonatos presentes en las muestras, generando así nuevas fases cristalinas.

**Tabla 3.4-23.** Evolución de la mineralogía y tipos reacciones con la cocción de probetas EC5

Técnicas empleadas		
Temperatura cocción	DRX	ATD
Probeta seca	Qtz / Fs / Cal / Dol / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O EXO 335°C= M.O END 572°C= Qtz END 839°= calcita EXO 910°C=Filosilicatos.-Sil Calc.
700°	Qtz / Fs / Cal / Dol / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 569°C= Qtz END 816°= calcita EXO 905°C=Filosilicatos.-Sil Calc.
800°	Qtz / Fs / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 459°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 572°C= Qtz EXO 904°C=Filosilicatos.-Sil Calc..
900°	Qtz / Fs / Ill / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 449°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 569°C= Qtz EXO - END >600°C=Sil Calc.
1000°	Qtz / Fs / Ill / Gh / Di / Lar	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 428°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 569°C= Qtz EXO - END >600°C=Sil Calc.

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites; **Wo**: Wollastonita; **Mull**: Mullita(Referencias según Kretz, 1989). **Filosilicatos**:Filosilicatos; **Sil Calc**: Silicatos cálcicos; ; **M.O**: Materia orgánica; **END**: Reacción Endotérmica **EXO**: Reacción Exotérmica

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas de probetas extrusionadas

La contracción de secado y la resistencia a flexión en seco que presenta esta muestra es similar a la de las probetas de San Bernardo SB4 (Tabla 3.4-24). La humedad de moldeo es más parecida a la que presenta la SB5, y el agua de revenido es similar en los tres casos. La flexión tras el ensayo de agua de revenido presenta el valor más bajo de todos los obtenidos.

**Tabla 3.4-24.** Propiedades físicas de probetas de arcilla EC5 extrusionadas sin cocer

Propiedad Muestra	Contracción (%)	Resistencia flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )	Humedad de moldeo (%)	Agua de revenido (%)	Flexión tras revenido (Kg/cm <sup>2</sup> )
EC5-verde	5,41	23,28	20,68	2,82	5,30

Los valores de resistencia a flexión de las probetas extrusionadas y cocidas con EC5 (Fig.3.4-25) son similares a los obtenidos en las probetas fabricadas con la arcilla EB1, salvo en los casos de las probetas cocidas a 800°C y a 1000°C. En el primer caso las probetas cocidas a esta temperatura presentan una resistencia a flexión, excesivamente baja, esto puede deberse al agrietamiento que sufrieron las muestras, haciendo que la resistencia a flexión de estas probetas sea prácticamente nula. Los valores de absorción de agua son muy similares en todas las probetas, aunque el valor más bajo se obtiene en la probetas cocidas a 700°C. Son valores de absorción y succión más altos que los de las probetas SB4, SB5 y EB1. La succión de agua aumenta progresivamente con la temperatura de cocción de las probetas, llegando a alcanzar valores muy altos en las probetas cocidas a 900° y 1000°C. La densidad en general disminuye con la temperatura de cocción, y los valores obtenidos son muy similares a los obtenidos en las probetas SB4. La porosidad desde la probeta a 700°C a la de 800°C y a partir de aquí comienza a aumentar. Los valores oscilan entre un 28 y un 32% de porosidad. El diámetro medio de poro aumenta progresivamente desde la probeta a 700°C a la de 1000°C y los valores son similares a los obtenidos en la muestra EB1, ya que oscilan entre 0,14% y 1,13%.



**Tabla 3.4-25.** Propiedades físicas de probetas de arcilla cocidas EC5 extrusionadas

Muestra	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
EC5-700	22,57	20,61	0,17	1,71	32,35	0,14
EC5-800	4,03	23,29	0,29	1,62	27,88	0,22
EC5-900	28,84	21,87	0,42	1,65	28,66	0,74
EC5-1000	27,15	23,57	0,46	1,61	31,53	1,13

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas de probetas manuales

Los ensayos tecnológicos de las probetas manuales elaboradas con la arcilla EC5 se muestran a continuación en las tablas 3.4-26 y 3.4-27.

**Tabla 3.4-26.** Propiedades físicas de probetas de arcilla EC5 manuales sin cocer

Muestra	Propiedad	Contracción secado (%)	Resistencia flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )
AL-EC5-Manual		3,31	16,16

La contracción de secado es algo menor en estas probetas manuales que en las extrusionadas con las mismas arcillas, y la resistencia a flexión en seco es también algo menor aunque no tanto como la diferencia que existe entre el resto de probetas manuales y sus equivalentes extrusionadas estudiadas.

**Tabla 3.4-27.** Contracción y pérdida de masa de probetas de arcilla EC5 manuales

muestra	Contracción (%)	Pérdida de masa (g)
EC5-700	-0,1	9,21
EC5-800	0,21	18,01
EC5-900	2,27	18,07
EC5-1000	-0,24	18,34

Los resultados obtenidos de la contracción de las probetas después de la cocción muestran dilataciones para las probetas cocidas a 700° y 1000°, las probetas cocidas a 800° y 900°C experimentan contracción, mientras que en las probetas extrusionadas se producen contracciones para todas las temperaturas de cocción salvo a 700°C, que se produce una dilatación mucho menor que en el caso de las probetas extrusionadas.

La contracción que se produce en las probetas manuales es casi el doble que la de su equivalente extrusionada. La pérdida de masa se incrementa con la temperatura de cocción y es muy similar a las experimentadas en las probetas extrusionadas.

**Tabla 3.4-28.** Propiedades físicas de probetas de arcilla cocida EC5 manuales

Muestra	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (µm)
EC5-700º	18,69	20,72	0,17	1,57	37,46	0,31
EC5-800º	1,77	35,28	0,82	1,29	33,44	1,94
EC5-900º	-	33,75	0,74	1,34	33,66	3,05
EC5-1000º	13,10	27,04	0,49	1,44	33,21	2,22

Los resultados de los ensayos a flexión muestran una resistencia mucho menor en el caso de las probetas manuales, que en el caso de las cocidas a 800º y 900º tienen valores casi nulos y nulos respectivamente. El valor más alto se alcanza en este caso en las probetas cocidas a 700ºC, mientras que en las extrusionadas el valor más alto corresponde a las cocidas a 900ºC. Los porcentajes de absorción y succión de agua son mucho mayores que los valores obtenidos en las probetas extrusionadas, fundamentalmente en las probetas cocidas a 800ºC y 900ºC.

## II. Probetas EC6

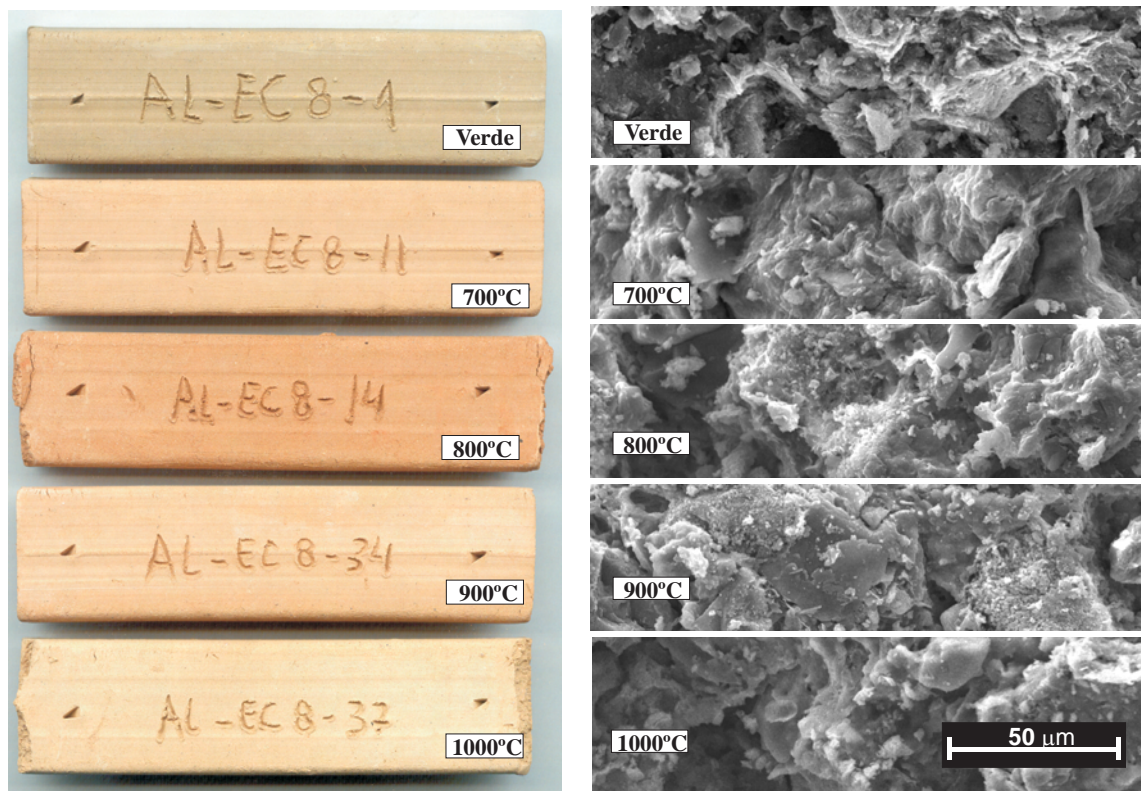
### Descripción visual y control dimensional

Las probetas de arcilla EC6 tienen una coloración algo más oscura que las probetas de arcilla EC5, pero aún así presentan colores claros (Fig.3.4-9). De la probeta cocida a 700°C a la de 800° la tonalidad se oscurece pasando de un rosa salmón a un rojo anaranjado, pero a partir de esta temperatura la coloración comienza a aclararse pasando de rosa salmón a 900°C a un tono cremoso a 1000°C. Las probetas, después de la cocción, sufren dilatación cuando se han alcanzado temperaturas de 700°, 900° y 1000°C (Tabla 3.4-29). En la cocción a 800°C las probetas experimentan una ligera contracción. A medida que aumenta la temperatura de cocción, la pérdida de masa es progresiva. En general las contracciones y las pérdidas de masa por cocción son menores que en el caso de las probetas de arcilla cocida EC5. Las muestras cocidas a 900° han sufrido agrietamientos pasados unos días después de la cocción y expuestas a temperatura ambiente. Los agrietamientos producidos en estas probetas EC6 al igual que las sufridas en las EC5 son debidas a un secado en estufa demasiado rápido, ya que en los dos casos, considerando su alto contenido en esmectitas, se debería haber realizado un secado lento y progresivo, 24 horas al aire, 24 horas a 60°, 24° horas a 80° y finalmente otras 24 horas a 110°C, para evitar que se hinchen rápidamente y agrieten las probetas.

**Tabla 3.4-29.** Contracciones, pérdidas de masa y color de cocción de las probetas EC6

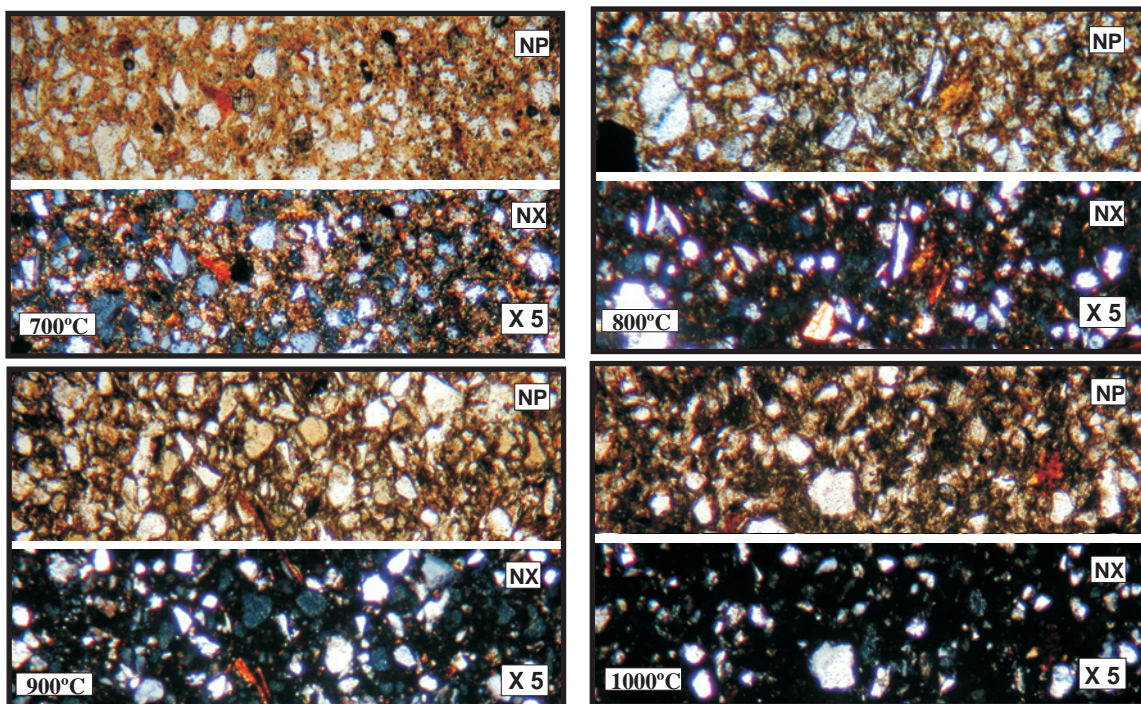
muestra	Contracción (%)	Pérdida de masa (%)	Índices CEI Yxy	Color	Observaciones
EC6-700	-1,21	8,35	Y= 27,5 x= 0,4072 y= 0,3712	Salmón	-
EC6-800	0,21	14,88	Y= 24,5 x= 0,4256 y= 0,3701	Rojo anaranjado	-
EC6-900	-0,24	15,32	Y= 28,1 x= 0,4096 y= 0,3716	Salmón	Puntos aislados de caliches de milímetro
EC6-1000	-0,35	15,38	Y= 32,3 x= 0,3997 y= 0,3746	Crema	Presenta una tonalidad rosácea por zonas

## ANÁLISIS ÓPTICO de probetas de arcilla EC6



Probetas de arcilla EC6

Microscopía Electrónica de Barrido



Microscopía Óptica de Polarización de luz transmitida

**Figura 3.4-9.** Caracterización óptica de probetas elaboradas con la arcilla Ec6 cocidas a 700°, 800°, 900° y 1000°C.



### **Microscopia óptica de polarización con luz transmitida (MO)**

Las probetas contienen abundantes porfidoblastos heterogranulares subidiomorfos y alotriomorfos, de cuarzo, feldespato, calcita y dolomita de tamaño fino (Fig.3.4-9). El color de la matriz se oscurece a medida que aumenta la temperatura de cocción. En la probeta a 700°C los granos minerales se distinguen bien de la matriz de coloración anaranjada, pero en la probeta a 1000°C los granos minerales aparecen difusos y entremezclados con la matriz de color marrón oscuro casi negra, indicando así vitrificación de la muestra.

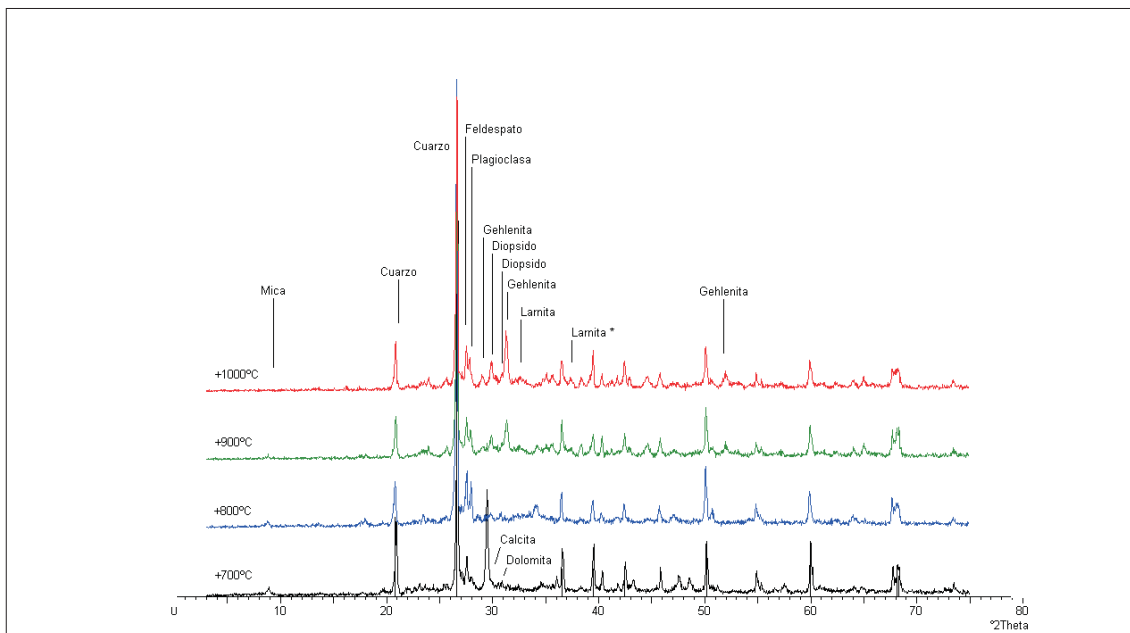
### **Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

En la MEB se observa como va evolucionando la textura de las probetas con la temperatura de cocción, pasando de una textura algo rugosa a 700°C en la que se observan los filosilicatos de la matriz, y a medida que aumenta la temperatura de cocción se aprecia fusión entre los granos minerales y la matriz, además de porosidad de desgasificación. La probeta cocida a 900°C tiene una textura granulada producida por la descomposición de los carbonatos (Fig.3.4-9).

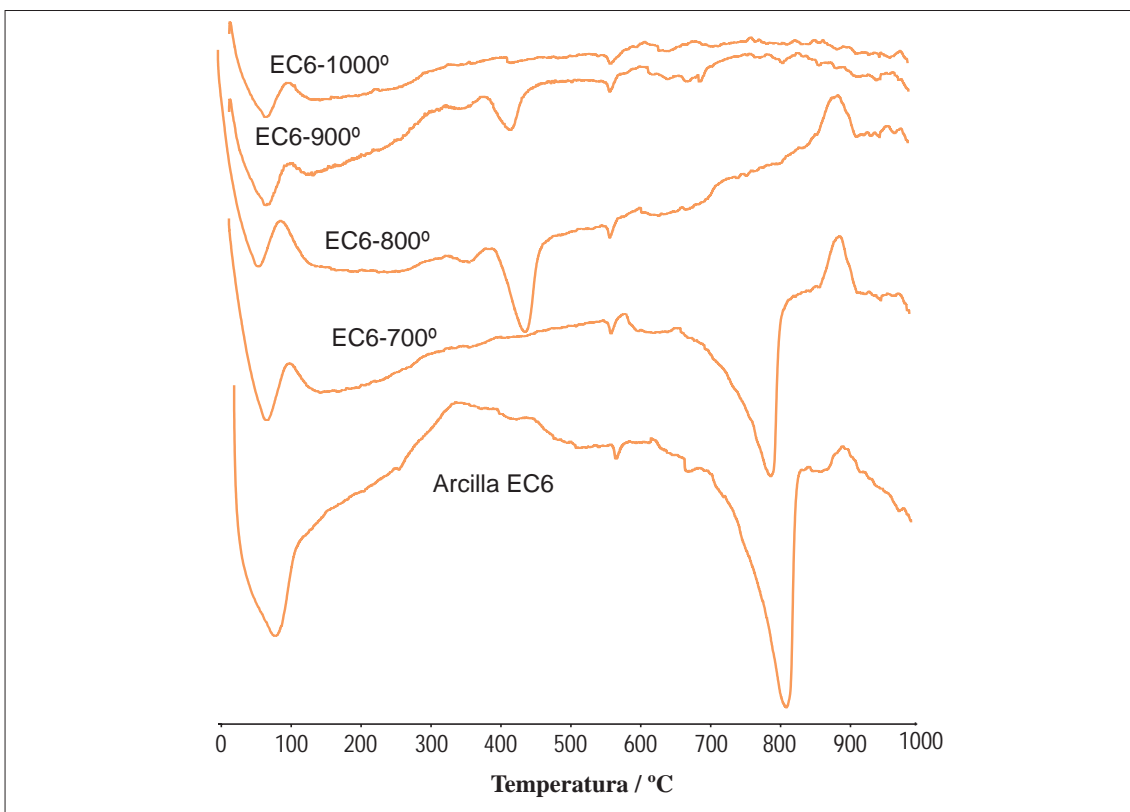
### **Difracción de rayos X (DRX)**

Los resultados de DRX de las probetas EC6 cocidas a diferentes temperaturas (Fig.3.4-10 y Tabla 3.4-30) son muy similares a los de las probetas fabricadas con la arcilla EC5; se forma gehlenita y diopsido a partir de las probetas cocidas a 800°C. La intensidad de ambas reflexiones en las probetas EC6 es algo menor que en las fabricadas con arcilla EC5. Estas fases minerales también han precipitado a expensas de la calcita y dolomita originales de la materia prima. Los difractogramas a 1000°C muestran la presencia de larnita.

## EVOLUCIÓN DE FASES MINERALES Y REACCIONES CON LA COCCIÓN de probetas de arcilla EC6



ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de las probetas EC6



ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de las probetas EC6

**Figura 3.4-10.** Análisis térmicos (ATD) y Mineralogía (DRX) de la arcilla Ec6 cocida a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C.

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN



### **Análisis térmico diferencial (ATD)**

Los ATD de las probetas de arcilla EC6 muestran bien como una arcilla rica en carbonatos se transforma en un producto cerámico en el que se producen diferentes reacciones en función de la temperatura de cocción (Fig.3.4-10 y Tabla 3.4-30). Así, en la curva de la probeta cocida a 700°C, se observa un pico con un mínimo endotérmico a 798°C que se atribuye a la descomposición de los carbonatos. A diferencia de la arcilla sin cocer esta descomposición se produce a menor temperatura. También en la probeta a 700°C se produce un efecto exotérmico con un mínimo a 902°C, de formación de nuevos silicatos cálcicos mediante reacciones entre los carbonatos y la sílice de la muestra, generando así. En la probeta cocida a 800°C ya no aparece el pico endotérmico de carbonatos, y se observa un pico endotérmico a 446°C debido a la hidratación de la portlandita. Por otro lado, se sigue produciendo el efecto exotérmico de formación de silicatos cálcicos, alrededor de los 900°C, aunque en este caso el máximo se produce a una temperatura ligeramente inferior. En la probeta a 900°C, se produce el mismo efecto endotérmico correspondiente al  $\text{Ca(OH)}_2$ , aunque a una temperatura ligeramente inferior y el área de este pico también es menor. En las probetas cocidas a 900°C y 1000°C, a partir de los 600°C se producen una serie de reacciones endotérmicas y exotérmicas de transformaciones minerales dentro de la pasta cerámica ya cocida. En la probeta a 1000°C no aparece el pico de la portlandita. Las otras dos reacciones comunes a todas las muestras son las de deshidratación de las muestras y a transformación polimórfica del cuarzo, ambos efectos endotérmicos, antes de los 100°C y alrededor de 573°C, respectivamente.

Tabla 3.4-30. Evolución de la mineralogía y tipos reacciones con la cocción de probetas EC6

Técnicas empleadas	DRX	ATD
Temperatura cocción		
Probeta seca	Qtz / Fs / Pl / Cal / Dol / ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O EXO 337°C= M.O END 417°C= Filosilicatos END 570°C= Qtz END 839°C= calcita EXO 902°C=Filosilicatos.-Sil Calc. EXO 910°C=Sil Calc.
700°	Qtz / Fs / Pl / Cal / Dol / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 569°C= Qtz END 798°C= calcita EXO 898°C=Filosilicatos.-Sil Calc. EXO - END >898°C=Sil Calc
800°	Qtz / Fs / Pl / Ill	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 446°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 569°C= Qtz EXO 895°C=Filosilicatos.-Sil Calc.. EXO - END >895°C=Sil Calc
900°	Qtz / Fs / Pl / Ill / Gh / Di	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 425°C= Ca(OH) <sub>2</sub> END 569°C= Qtz EXO - END >600°C=Sil Calc.
1000°	Qtz / Fs / Pl / Ill / Gh / Di / Lar	END<100°C= H <sub>2</sub> O END 569°C= Qtz EXO - END >600°C=Sil Calc.

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Pl**: plagioclasa; **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (*Referencias según Kretz, 1989*). **Filosilicatos**:Filosilicatos; **Sil Calc**: Silicatos cálcicos; **M.O**: Materia orgánica; **END**: Reacción Endotérmica **EXO**: Reacción Exotérmica

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas de probetas extrusionadas

La contracción de secado que se produce en la probeta seca elaborada con arcilla EC6 es menor que en las otras probetas fabricadas con las otras arcillas estudiadas. Lo mismo ocurre con la resistencia flexión después del ensayo de agua de revenido, presenta el valor más bajo de todos, y un valor de humedad de moldeo también entre los más bajos (Tabla 3.4-31). El porcentaje de agua de revenido es el más alto de todos, y la resistencia a flexión en seco tiene un valor elevado, aunque es inferior al obtenido en la arcilla SB5.

**Tabla 3.4-31.** Propiedades físicas de probetas de arcilla EC6 extrusionadas sin cocer

Propiedad Muestra	Contracción (%)	Resistencia Flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )	Humedad de moldeo (%)	Agua de revenido (%)	Flexión tras revenido (Kg/cm <sup>2</sup> )
AL-EC6-verde	4,9	32,46	17,51	3,39	4,98

Una vez cocidas las probetas, los valores del ensayo de resistencia a flexión se encuentran entre un 37% y 47%, es decir, una elevada resistencia, de las más altas junto con las probetas SB4. Las probetas cocidas a 800°C dan los valores más altos en el caso de las probetas EC6 y a 900°C en las probetas SB4. Los valores de absorción de agua experimentan un aumento de probetas a 700°C a las de 800°C; a 900°C disminuyen ligeramente y a 1000°C vuelven a aumentar, y en general se encuentran en la media de todos los valores obtenidos. Los valores de succión aumentan progresivamente con el aumento de temperatura de cocción, dando unos valores de los más elevados junto con los obtenidos en las probetas EC5. La densidad disminuye progresivamente con el aumento de la temperatura de cocción. El porcentaje de porosidad disminuye de las probetas a 700°C a las de 800°C, en las de 900°C vuelven a aumentar y a 1000°C disminuyen ligeramente, aunque siguen siendo algo mayores que a 700°C y 800°C, y en general los valores obtenidos se encuentran entre los más altos de todos los obtenidos en todas las probetas estudiadas. El diámetro medio de poro aumenta progresivamente con el aumento de la temperatura de cocción, y aunque los valores obtenidos son altos no llegan a los obtenidos en las probetas EB1.

**Tabla 3.4-32.** Propiedades físicas de probetas de arcilla cocida EC6 extrusionadas

Muestra	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
EC6-700	39,51	17,89	0,14	1,79	32,34	0,22
EC6-800	47,04	19,14	0,28	1,72	30,77	1,06
EC6-900	37,16	18,45	0,36	1,73	36,25	2,50
EC6-1000	37,53	19,07	0,36	1,67	34,22	3,44

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas de probetas manuales

Los ensayos tecnológicos de las probetas manuales elaboradas con la arcilla EC6 se muestran a continuación en las siguientes tablas.

**Tabla 3.4-33.** Propiedades físicas de probetas de arcilla EC6 manuales sin cocer

Muestra	Propiedad	Contracción secado (%)	Resistencia flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )
EC6-Manual		3,63	17,82

La contracción de secado es ligeramente inferior en las probetas manuales respecto a las extrusionadas con las mismas arcillas, y el valor de la resistencia a flexión en seco es la mitad del obtenido con las probetas extrusionadas.

**Tabla 3.4-34.** Contracción y pérdida de masa de probetas EC6 manuales

muestra	Contracción (%)	Pérdida de masa (g)
EC6-700	-1,4	8,57
EC6-800	-1,02	14,87
EC6-900	-1,02	14,77
EC6-1000	-1,33	14,9

Los resultados de la contracción de las probetas después de la cocción muestran dilataciones para todas las temperaturas de cocción, mientras que en las probetas extrusionadas a 800°C se produce una ligera contracción. Las dilataciones son mayores en las probetas manuales que en las extrusionadas, alcanzando casi el doble. La pérdida de masa, en general se incrementa con la temperatura de cocción y es bastante similar a la de las probetas extrusionadas, aunque en las probetas manuales cocidas a 900° y 1000° la pérdida de masa es ligeramente inferior.

**Tabla 3.4-35.** Propiedades físicas de probetas de arcilla cocida EC6 manuales

Muestra	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (µm)
EC6-700°	25,95	17,07	0,13	1,65	33,49	0,40
EC6-800°	11,48	25,01	0,66	1,44	37,83	1,81
EC6-900°	11,56	20,65	0,43	1,58	39,70	1,99
EC6-1000°	19,26	19,67	0,35	1,63	38,63	1,86

La resistencia a flexión de estas probetas manuales es bastante menor que la resistencia a flexión de las probetas extrusionadas. Los porcentajes de absorción y succión de agua incrementan a medida que aumenta la temperatura de cocción, aunque a partir de las cocciones a 800°C estos valores disminuyen. Los porcentajes obtenidos son muy similares a los de las probetas extrusionadas, salvo en las probetas manuales cocidas a 800°C donde estos valores son algo superiores.

### 3.4.4. Probetas de arcilla de La Sagra: Muestra SG

#### I. Probetas SG

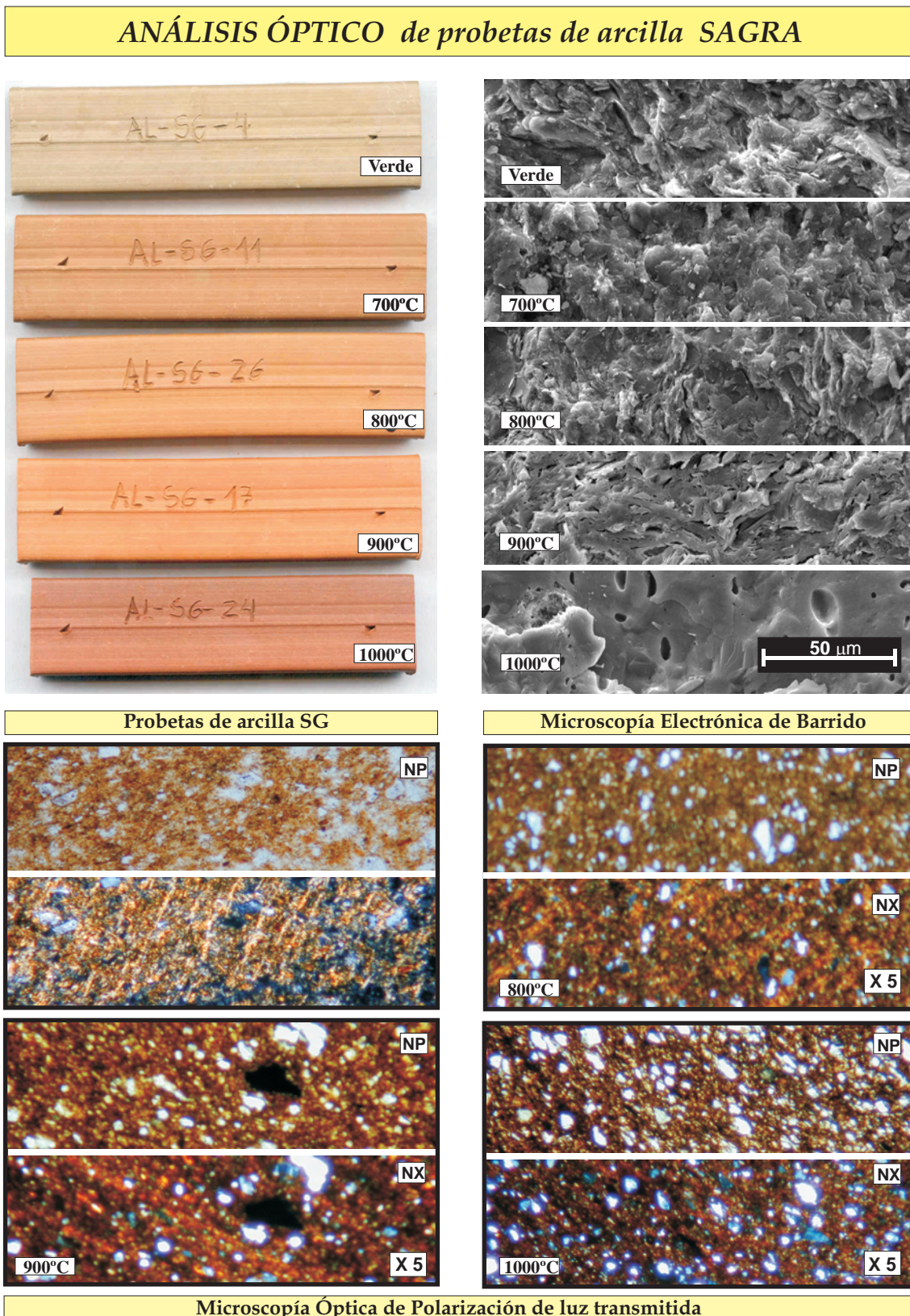
##### Descripción visual y control dimensional

Las probetas fabricadas con la arcilla comercial de la Sagra son muy diferentes de las fabricadas con arcillas de las antiguas canteras de Toledo. La textura que presentan en superficie es mucho más suave, presentando un tacto jabonoso. El color de estas probetas también es más intenso, y la tonalidad es más oscura a media que aumenta la temperatura de cocción, salvo en el tránsito de las probetas cocidas a 700°C a las de 800°C, en las que se pasa de un tono marrón a un marrón rojizo, cuya intensidad aumenta en las probetas a 900°C, pasando a un tono granate ya en las probetas a 1000°C (Fig.3.4-11). Las probetas sufren contracciones siendo especialmente grandes en las cocidas a 1000°C, donde las probetas llegan a contraer hasta un 7%. Las probetas cocidas a 700°C sufren una pequeña dilatación (Tabla 3.4-36). La pérdida de masa es progresiva con el aumento de temperatura de cocción, aunque es mucho menor que en las probetas fabricadas con las arcillas de antiguas canteras. Es muy característico el sonido metálico que emiten las probetas cocidas a 900° y 1000°C cuando se chocan unas con otras.

**Tabla 3.4-36.** Contracciones, pérdidas de masa y color de cocción de las probetas SG

muestra	Contracción (%)	Pérdida de masa (%)	Índices CEI Yxy	Color	Observaciones
<b>Sagra-700</b>	-0,95	5,40	Y= 17,0 x= 0,4117 y= 0,3725	Marrón	Al chocar dos probetas el sonido es más metálico cuanto mayor es la temperatura de cocción. Textura suave y aspecto jabonoso.
<b>Sagra-800</b>	0,65	6,30	Y= 20,2 x= 0,4192 y= 0,3733	Marrón-rojizo	
<b>Sagra-900</b>	1,48	6,18	Y= 20,2 x= 0,4420 y= 0,3728	Rojo anaranjado	
<b>Sagra-1000</b>	7,02	8,23	Y= 14,1 x= 0,4260 y= 0,3566	Rojo granate intenso	





**Figura 3.4-11.** Caracterización óptica de probetas elaboradas con la arcilla SG cocidas a 700°, 800°, 900° y 1000°C.

### **Microscopia óptica de polarización con luz transmitida (MO)**

La muestra contiene porfidoblastos heterogranulares subidiomorfos y alotriomorfos, no muy abundantes, de tamaño muy fino, de cuarzo y feldespato. A medida que aumenta la temperatura de cocción la matriz de la pasta cerámica se va oscureciendo desde colores anaranjados a marrones verdosos (Fig.3.4-11). Los contactos entre granos, al contrario que ocurre con las probetas de arcillas históricas, se van haciendo más nítidos y se distinguen mejor de la matriz a medida que aumenta la temperatura de cocción.

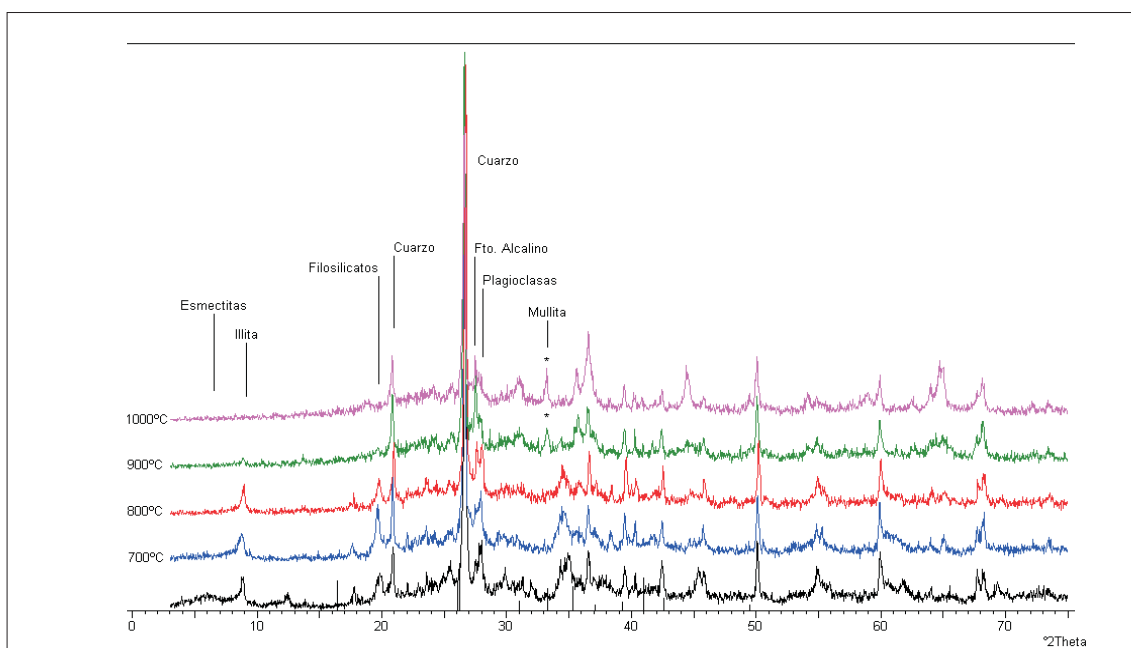
### **Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

En el análisis de microscopía electrónica de barrido de estas probetas de la Sagra se aprecia mucho más las diferencias entre las probetas cocidas a diferentes temperaturas, en relación con las probetas de arcillas históricas. Se ve muy bien la evolución de la textura de la pasta cerámica, partiendo de una textura rugosa en la probeta seca, e incluso a 700°C, observándose como ya a partir de los 800°C se produce fusión y vitrificación. Esto se ve mejor en las probetas a 900°C, donde se aprecian flujos de vitrificación y porosidad de desgasificación. En la probeta cocida a 1000°C se produce una masa uniforme y homogénea de vitrificación. Los poros de desgasificación son de tamaños mucho mayores (Fig.3.4-11).

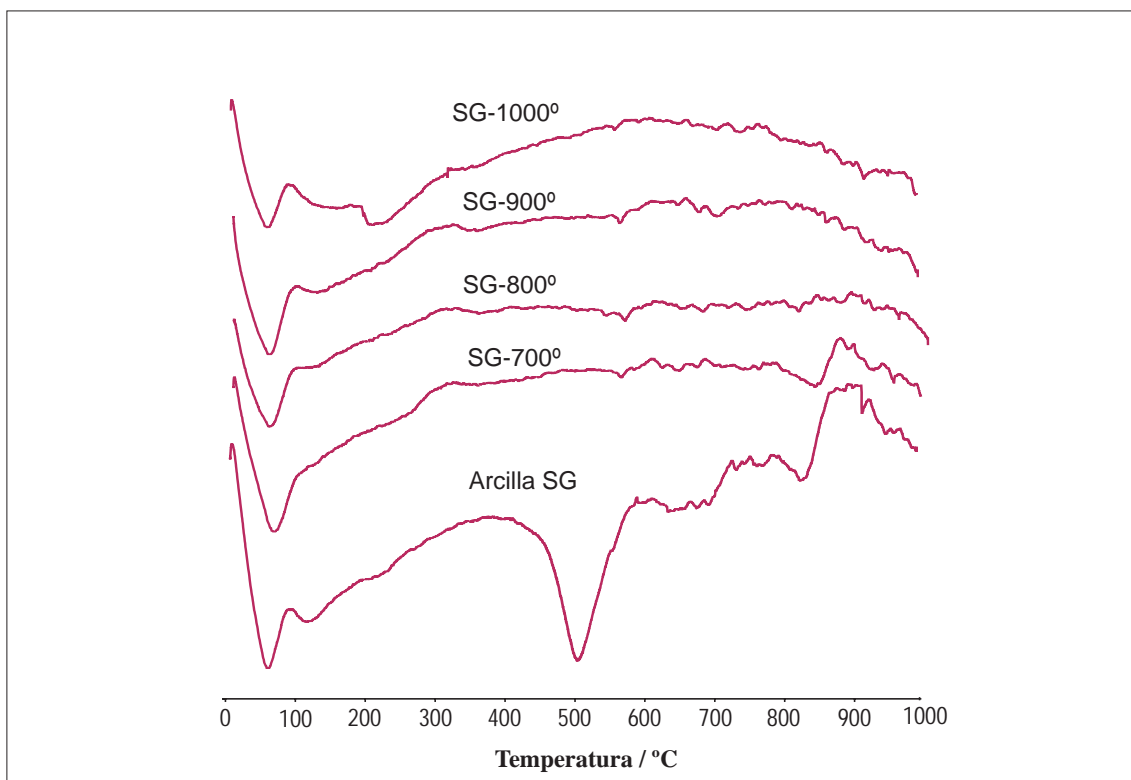
### **Difracción de rayos X (DRX)**

Las probetas de arcilla sin cocer, están formadas principalmente por cuarzo, feldespatos alcalinos y plagioclasas y un alto porcentaje de esmectita, illita y algo de caolinitas. Después de la cocción, se observa que muchos de estos filosilicatos han desaparecido, aunque la illita se mantiene hasta las probetas cocidas a 900°C, en las que comienza a formarse mullita (Fig.3.4-12 y Tabla 3.4-37).

### EVOLUCIÓN DE FASES MINERALES Y REACCIONES CON LA COCCIÓN de probetas de arcilla SG



#### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X de las probetas SG



#### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL de las probetas SG

**Figura 3.4-12.** Análisis térmicos (ATD) y Mineralogía (DRX) de la arcilla SG cocida a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C.

### Análisis térmico diferencial (ATD)

Los ATD de las probetas de arcilla SG se caracterizan por las múltiples y complejas reacciones que se producen principalmente por encima de los 600°C hasta los 1000°C, en las probetas cocidas a 800°C, 900°C y 1000°C (Fig.3.4-12 y Tabla 3.4-37). El gran contenido en filosilicatos en la arcilla sin cocer que se manifiesta con la presencia de un gran pico endotérmico a 521°C y los carbonatos iniciales han propiciado una gran cantidad de reacciones generando así nuevas fases cristalinas y dando lugar unas curvas de gran complejidad. Los dos efectos endotérmicos comunes en todas las probetas son los debidos al agua deshidratación, antes de los 100°C y a la transformación polimórfica del cuarzo a unos 570°C.

**Tabla 3.4-37.** Evolución de la mineralogía y tipos reacciones con la cocción de probetas SG

Técnicas empleadas		DRX	ATD
Temperatura cocción			
Probeta seca	Qtz / Fs / Pl / ill		END<100°C= H <sub>2</sub> O END 134°-230°-521°C= Filosilicatos END 570°C= Qtz END-EXO 600-800°C=Filosilicatos END= 840°C= Carbonatos END-EXO 800-1000°C=Filosilicatos
700°	Qtz / Fs / Ill		END<100°C= H <sub>2</sub> O END 142°-369°C= Filosilicatos END 571°C= Qtz END-EXO 600-800°C=Filosilicatos END= 844°C= Carbonatos END-EXO 600-800°C=Filosilicatos
800°	Qtz / Fs / Ill		END<100°C= H <sub>2</sub> O END 572°C= Qtz END-EXO >600°C=Filosilicatos-Sil.Calc.
900°	Qtz / Fs / Ill / Mull		END<100°C= H <sub>2</sub> O END 571°C= Qtz END-EXO >600°C=Filosilicatos-Sil.Calc
1000°	Qtz / Fs / Mull		END<100°C= H <sub>2</sub> O END 573°C= Qtz END-EXO >600°C=Filosilicatos-Sil.Calc

**Qtz** : cuarzo, **Fs**: feldespato, **Pl**: plagioclasa; **Gh**: gehlenita, **Di**: diopsido, **ill**: illita, **Cal**: calcita, **Dol**: dolomita, **Hem**: hematites (*Referencias según Kretz, 1989*). **Filosilicatos**:Filosilicatos; **Sil Calc**: Silicatos cálcicos; **M.O**: Materia orgánica; **END**: Reacción Endotérmica **EXO**: Reacción Exotérmica



### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas de las probetas extrusionadas

En las probetas de arcilla de La Sagra se producen grandes contracciones de secado, casi tan altas como las experimentadas por las probetas SB5. Pero lo que más destaca de las propiedades físicas de estas probetas secas es su altísima resistencia a flexión, incluso tras el ensayo de agua de revenido, obteniendo en este último caso valores similares a los de las probetas de arcillas históricas ya cocidas (Tabla 3.4-38). Los porcentajes de humedad de moldeo y agua de revenido dan valores es igualmente muy elevadas, siendo mayores que los de las probetas de arcillas históricas.

**Tabla 3.4-38.** Propiedades físicas de probetas de arcilla SG extrusionadas sin cocer

Propiedad Muestra	Contracción (%)	Resistencia Flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )	Humedad de moldeo (%)	Agua de revenido (%)	Flexión tras revenido (Kg/cm <sup>2</sup> )
SG-verde	6,69	83,27	23,68	5,99	23,23

Los valores de resistencia a flexión de las probetas cocidas alcanzan unos valores mucho más altos que los obtenidos en las probetas de arcillas históricas, en algunos casos de hasta 10 veces mayor, ya que oscilan entre los 136 Kg/cm<sup>2</sup> para las probetas cocidas a 700°C y los 337 Kg/cm<sup>2</sup> para las cocidas a 1000°C (Tabla 3.4-39). La resistencia aumenta con la temperatura de cocción salvo para las probetas cocidas a 900°C en los que es ligeramente inferior. La absorción y succión de agua disminuyen con la temperatura de cocción, y en el caso de las probetas cocidas a 1000°C estos valores disminuyen drásticamente. En las probetas de estas arcillas SG-verdes, los valores son mucho más bajos que los obtenidos en las fabricadas con las arcillas históricas. La densidad incrementa con la temperatura de cocción, alcanzando también unos valores mayores que los de las otras probetas estudiadas hasta ahora. Los valores de porosidad son bajos, pero no menores que los de las probetas EB1, salvo en el caso de la probeta SG-1000, en la que se produce un descenso brusco del porcentaje de porosidad. El diámetro medio de poro aumenta desde la probeta SG-700 a la SG-900, y en la probeta cocida a 1000°C este valor desciende. Las probetas SG tienen en general un diámetro medio de poro mucho menor que el resto de las probetas fabricadas con arcillas históricas.

**Tabla 3.4-39.** Propiedades físicas de probetas de arcilla cocida SG extrusionada

Muestra	Resistencia Flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
SG-700	135,48	14,93	0,03	1,92	26,0	0,03
SG-800	247,41	12,36	0,03	1,99	27,4	0,16
SG-900	214,15	10,19	0,02	2,06	24,3	0,30
SG-1000	337,15	0,47	0,002	2,45	5,9	0,08

### Propiedades físicas, hídricas y mecánicas de probetas manuales

Los ensayos tecnológicos de las probetas manuales elaboradas con la arcilla EC6 se muestran a continuación en las siguientes tablas (3.4-40 y 3.4-41).

**Tabla 3.4-40.** Propiedades físicas de probetas de arcilla SG manuales sin cocer

Muestra	Propiedad	Contracción secado (%)	Resistencia flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )
SG-Manual		6,84	37,43

La contracción de secado es muy similar en las probetas manuales respecto a las extrusionadas con las mismas arcillas, y el valor de la resistencia a flexión en seco es aproximadamente la mitad del obtenido en las probetas extrusionadas.

**Tabla 3.4-41.** Contracción y pérdida de masa de probetas de arcilla cocida SG manuales

muestra	Contracción (%)	Pérdida de masa (g)
SG-700 <sup>o</sup>	-0,07	6,05
SG-800 <sup>o</sup>	0,58	6,18
SG-900 <sup>o</sup>	1,23	6,50
SG-1000 <sup>o</sup>	7,13	7,13

Los valores de contracción de las probetas manuales cocidas son muy similares a los de las probetas extrusionadas, aunque la dilatación producida a 700°C es mucho menor en las probetas manuales.. La pérdida de masa, se incrementa con la temperatura de cocción y es también es bastante similar a la de las probetas extrusionadas.

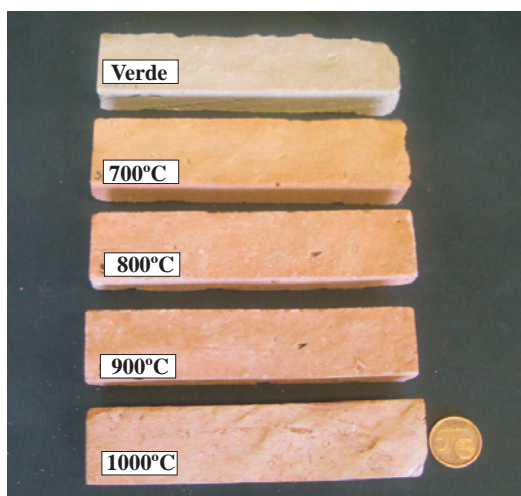


**Tabla 3.4-42.** Propiedades físicas de probetas de arcilla cocida SG manuales

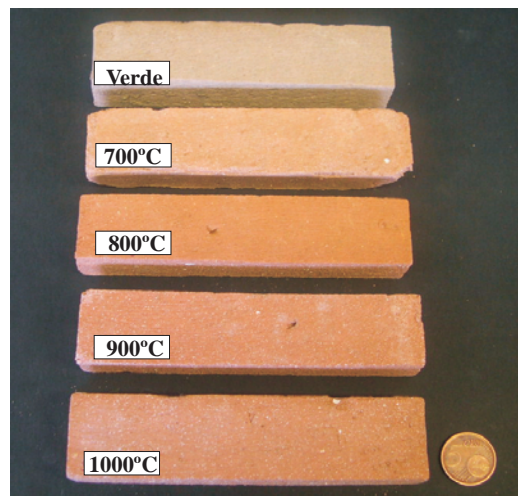
Muestra	Resistencia Flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
<b>SG-700</b>	30,53	16,33	0,05	1,73	29,94	0,05
<b>SG-800</b>	139,7	15,04	0,07	1,64	29,56	0,15
<b>SG-900</b>	119,06	13,05	0,09	1,81	29,07	0,28
<b>SG-1000</b>	199,6	3,61	0,02	2,11	15,45	0,51

La resistencia a flexión de las probetas SG manuales cocidas (Tabla 3.4-42) es de aproximadamente la mitad para las probetas cocidas a 800°, 900° y 1000°C que la resistencia a flexión de las probetas extrusionadas cocidas a estas mismas temperaturas. En el caso de las probetas manuales cocidas a 700°C este valor es casi la tercera parte del obtenido en las probetas extrusionadas. Los porcentajes de absorción de agua disminuyen con el aumento de temperatura de cocción de las probetas, aunque los valores obtenidos son ligeramente superiores a los de las probetas extrusionadas. Los porcentajes de succión de agua se incrementan a medida que aumenta la temperatura de cocción, aunque en las cocciones a 1000°C la succión es prácticamente nula. Los porcentajes obtenidos son más elevados que los de las probetas extrusionadas.

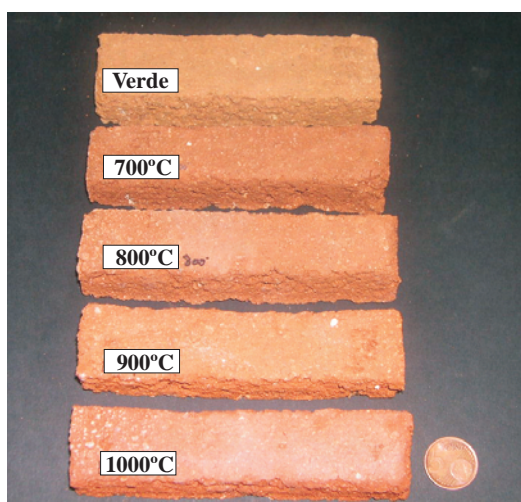
## PROBETAS MANUALES DE ARCILLA COCIDA



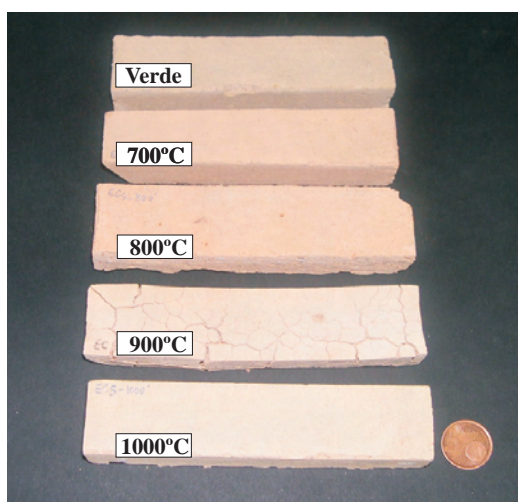
Probetas de arcilla SB4



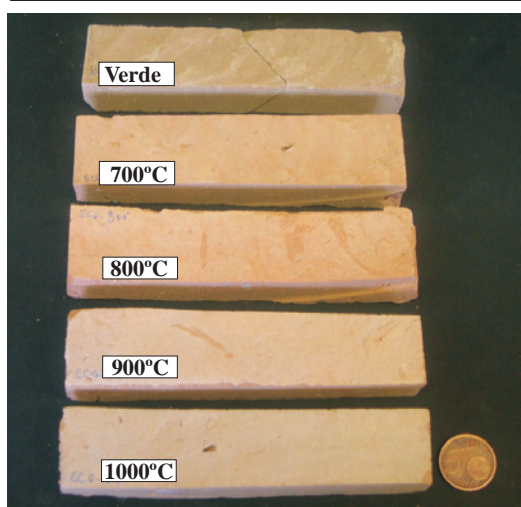
Probetas de arcilla SB5



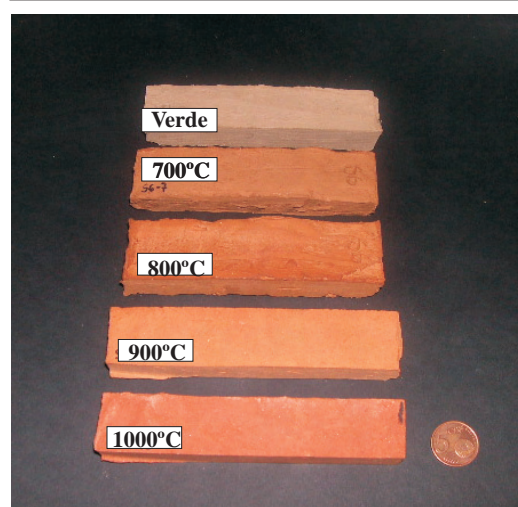
Probetas de arcilla EB1



Probetas de arcilla EC5



Probetas de arcilla EC6



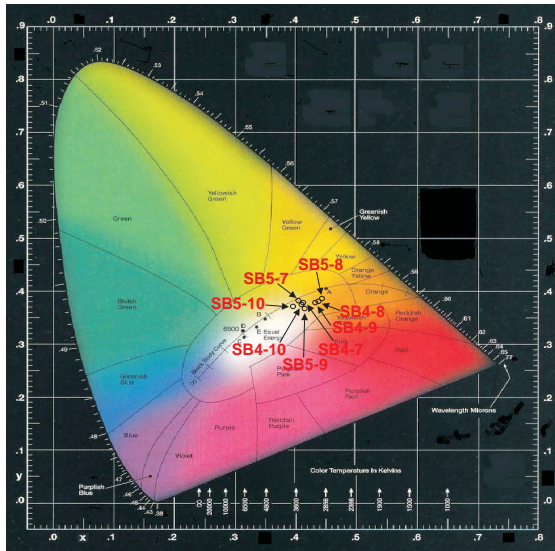
Probetas de arcilla EC6

**Figura 3.4-13.** Probetas elaboradas manualmente con las muestras de arcillas cocidas a 700°, 800°, 900° y 1000°C.

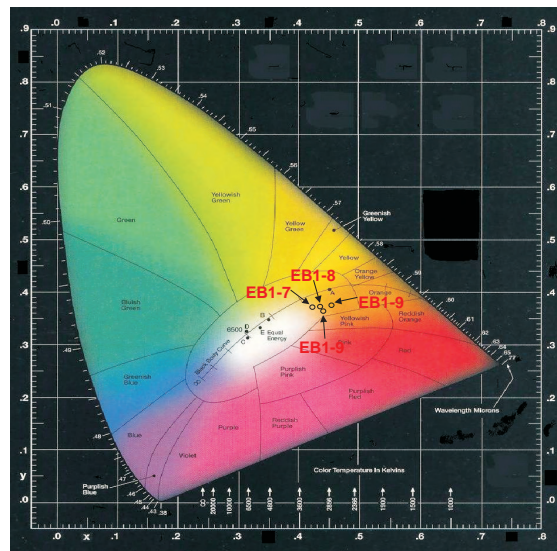
*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*



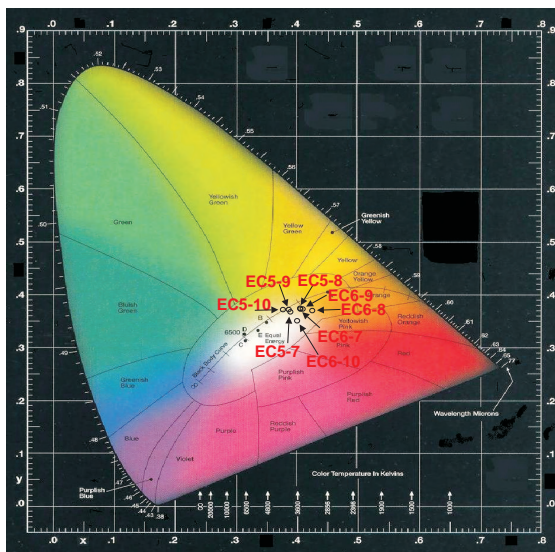
## DIAGRAMA DE CROMATICIDAD $x,y$ CIE 1931 probetas de arcilla cocida



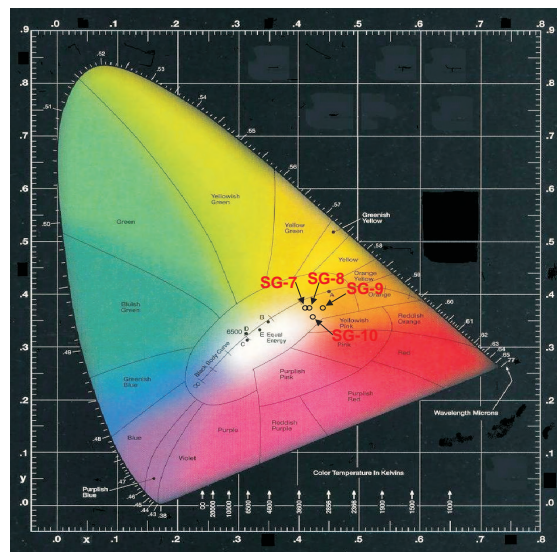
Probetas SB4 y SB5



Probetas EB1



Probetas EC5y EC6



Probetas SG

SB4-7= 700°C	SB5-7= 700°C	EB1-7= 700°C	EC5-7= 700°C	EC6-7= 700°C	SG-7= 700°C
SB4-8= 800°C	SB5-8= 800°C	EB1-8= 800°C	EC5-8= 800°C	EC6-8= 800°C	SG-8= 800°C
SB4-9= 900°C	SB5-9= 900°C	EB1-9= 900°C	EC5-9= 900°C	EC6-9= 900°C	SG-9= 900°C
SB4-10= 1000°C	SB5-10= 1000°C	EB1-10= 1000°C	EC5-10= 1000°C	EC6-10= 1000°C	SG-10= 1000°C

Figura 3.4-14. Representación de los índices de color de las probetas experimentales de arcilla cocida, en el diagrama de cromaticidad  $x,y$  CIE 1931.

## **4. DISCUSIÓN Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS**

### **4.1. CARACTERIZACIÓN DE LADRILLOS**

Toledo ofrece una amplia variedad de materiales sedimentarios, metamórficos e ígneos muy cercanos al casco urbano. También ofrece una compleja estratificación y reciclado de materiales de construcción dentro de la propia ciudad. Los ladrillos también reflejan la historia. En los numerosos trabajos arqueológicos que se están realizando para rehabilitar edificios históricos se han podido muestrear ladrillos romanos, islámicos, románico-mudéjares, contemporáneos y neoclásicos para realizar los análisis de este trabajo. Es difícil encontrar ciudades históricas con tanta variedad de litologías y civilizaciones, otros casos parecidos han sido estudiados en Venecia por Antonelli et al., (2002) o en Estambul por Moropoulou et al., (2002b).

Los ladrillos mas antiguos de Toledo han estado enterrados y los más modernos expuestos a condiciones aéreas. Un tercio del total de muestras estudiadas, se muestrearon en muros interiores unas ubicadas en pisos superiores (CDO y FAT) y otras en sótanos (CG3, CG2 y CG1). En todos se ha estudiado su estado de conservación y los factores que han influido en sus alteraciones y deterioro, también para el resto de las muestras sometidas a enterramiento (SCL, AL, AL2, AL1, RFA, CAB, CAH). Existen claras diferencias fisicoquímicas y mecánicas entre ladrillos de historia subaérea y subterránea. Esta circunstancia tambien tiene importantes repercusiones analíticas en dataciones arqueomagnéticas (Hus et al., 2002) y termoluminiscentes de ladrillos (Aitken, 1985).

Las dimensiones de los ladrillos, soga (arista mayor), tizón (arista media) y grueso (arista menor) son indicativas de procedencias y estilos históricos. Por otra parte, su apariencia, color y textura se ha realizado en la sección transversal para observar el interior de cada ladrillo, ya que el aspecto superficial alterado enmascara la coloración y textura original. Estos datos se utilizan habitualmente en clasificaciones arqueológicas para agrupar procedencias y en la actualidad, tambien han sido el principal proyecto de investigación de la agrupación nacional de ladrilleros Hyspalit considerando que en producción comercial es muy importante garantizar la equidimensionalidad de los ladrillos de construcción.

Asimismo, el comité técnico de certificación de materiales cerámicos de arcilla cocida utilizados en construcción de la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) tiene un Reglamento para la Certificación de Ladrillos Cerámicos (RP 34.00) donde se contemplan estas propiedades.

**Tabla 4.1-1.** Agrupación de ladrillos históricos de Toledo utilizando sus dimensiones

Muestra	DIMENSIONES (mm)		
	Soga	Tizón	Grueso
DIP	275	138	45
SEM	290	145	42
CDO	305	206	54
FAT	301	207	51
CG3	280	190	30
CG2	274	187	30
CG1	.....	194	44
COR	275	188	35
SCL	277	188	36
AL3	302	207	42
AL2	277	189	35
AL1	292	187	35
RFA	436	152	64
CAB	.....	.....	35
CAH	.....	.....	75

En las tareas de agrupación hay que asumir ciertas irregularidades intrínsecas debidas a una elaboración manual y a las contracciones y dilataciones sufridas dependiendo de su temperatura de cocción y materias primas. El uso de moldes o gradillas para elaborar ladrillos manuales con determinadas dimensiones es característico de un lugar y época determinada. Desgraciadamente, no se han encontrado registros documentales sobre dimensiones de gradillas utilizadas en las tejas de la ciudad de Toledo. En los edificios históricos de esta ciudad, se pueden distinguir dos grandes grupos de ladrillos con parecidas dimensiones. El más abundante tiene unas dimensiones de sogá 274-280 mm, tizón 187-190 mm, y grueso 30-36 mm, señalados en la Tabla 4.1-1, por un sombreado amarillo, con la excepción de que en la muestra AL1 el valor correspondiente a la sogá se aleja del rango marcado para este grupo. Otro conjunto de muestras está formado por aquellos ladrillos con dimensiones de sogá 301-305 mm, tizón 206-207 mm y grueso 51-54 mm, destacados en la misma

tabla con un sombreado rosa salmón, exceptuando que el valor del grueso de la muestra AL3 tiene una menor dimensión.

Hay tres muestras (DIP, SEM y RFA) con dimensiones completamente diferentes, tanto en soga, como en tizón y en grueso, debiendo considerarlas independientes entre ellas y del resto. La muestra romana RFA destaca por sus enormes dimensiones, con una soga de 436 mm y un grueso de 64 mm, mientras que el tizón de 152 mm es menor que el de las otras muestras. El ladrillo CAH tiene un valor de grueso (75 mm) que no coincide con ninguno de los medidos en las otras muestras, por lo que se debe tratar de forma independiente, al igual que la muestra CAB que presenta una morfología distinta a la de los otros ladrillos. Se trata de piezas especiales que formaban parte de estructuras por las que circulaba agua caliente dentro de unas termas romanas.

El color y estados de oxidación del hierro han servido también para clasificar ladrillos arqueológicos (Wagner et al., 2003), el propio color ha sido objeto de investigación de ciencia básica en ladrillos actuales (Kerlin, 1977; Davis 1971) y el color de los ladrillos también es un objetivo comercial puesto que los ladrillos oscuros cara vista tienen aproximadamente doble precio que los más rojizos. En este trabajo, se han identificado tres tipos diferentes de ladrillos, en función de su apariencia, color y textura (ver Tabla 4.1-2): (i) ladrillos color blanco-beige y rosa salmón claro con textura fina (CDO, COR, SCL y AL1); (ii) ladrillos naranja salmón, rojo pálido y marrón con tamaño de grano medio y fino (DIP, FAT, CG3, CG2, CG1, AL3 y AL2); y (iii) ladrillos naranjas, rojos y marrones oscuros con abundantes granos de tamaño grueso y medio (SEM, RFA, CAB y CAH).

En la medición cuantitativa del color de los ladrillos y probetas cocidas se ha empleado la colorimetría, midiendo los índices Yxy para representarlos en el diagrama cromático de la CIE (Comisión Internationale de l'Éclairage, 1931) porque se trata de una medición sencilla y rápida con fácil representación gráfica para la obtención de los parámetros Yxy característicos de cada ladrillo medido. Estas mediciones son útiles en tareas de restauración para sustitución de ladrillos manteniendo el equilibrio estético con los adyacentes en el edificio. Sin embargo el sistema CIE1931 presenta el problema de una falta de uniformidad en la visión, es decir, distancias iguales en el



diagrama “xy” no representan diferencias iguales de color, existiendo modificaciones más modernas del método, como el de 1971CIELab, que evitan este problema.

Los edificios históricos de ladrillo presentan piezas con distintas tonalidades, debido a diferentes temperaturas alcanzadas en el horno durante su fabricación, aunque hayan utilizado la misma arcilla. La composición de la materia prima es crucial porque afecta al equilibrio físico-químico de los materiales adyacentes y condiciona el color del ladrillo.

Se han agrupado ladrillos históricos utilizando analogías en dimensiones, textura y color. Existen muchas similitudes entre las muestras FAT, AL3 y CDO, con una matriz de grano fino y algunos granos gruesos y fragmentos de roca, aunque difieren en el tamaño del grueso del ladrillo, siendo AL3 más fino, y en el color de CDO, que posee una tonalidad cremosa. Los ladrillos COR, SCL y AL1, de tonos beige-crema y textura fina, muestran todavía un parecido mucho mayor, difiriendo el último de los anteriores en un tamaño de sogá bastante más grueso. Por otro lado, los ladrillos CG3, CG2 y AL2, tienen dimensiones similares al grupo anterior, pero presentan diferentes tonalidades rojizas, que varían entre marrón, naranja y salmón, y presentan una textura de tamaño de grano medio y fino. El resto de las muestras deben tratarse de forma independiente, debido a sus dimensiones, que no se pueden determinar por carecer de la pieza completa o por no coincidir con ninguna de las otras muestras, aunque por su textura y color se pueden distinguir los ladrillos SEM, RFA, CAB y CAH, con una textura de grano grueso y colores naranjas y rojos intensos.

Después de agrupar los ladrillos por sus características visuales, se estudiaron sus características mineralógicas comunes, tanto en ladrillos como en sus recocidos, para ajustar mejor sus orígenes.

El grupo de muestras DIP, AL2, AL1, FAT y CG3 contienen muchos granos de tamaño medio y fino, de cuarzo y feldespatos, aunque en las dos últimas láminas su abundancia es menor. El ladrillo AL3 tiene una granulometría mucho más fina con clastos aislados de tamaño grueso. En todas estas muestras se observan granos de cuarzo, feldespatos, biotitas, moscovitas y óxidos de hierro, que se distinguen

perfectamente de la matriz circundante. En las láminas AL2 y FAT hay granos de calcita primaria, y en el resto de las muestras feldespatos especialmente alterados.

El color de la matriz es indicativo de la temperatura de cocción, así la serie progresiva de tonalidades marrones oscuras a marrones anaranjados de las muestras AL1, DIP, CG3, AL2 y FAT indica una temperatura de cocción de mayor a menor grado a medida que se aclara el color.

**Tabla 4.1-2.** Color y textura de los ladrillos históricos

Muestra	Apariencia	
	Color	Textura
DIP	Rosa salmón oscuro	Muchos granos detríticos muy finos
SEM	Rojizo anaranjado	Fragmentos de roca muy gruesos y chamotas. Muchos granos detríticos de todos los tamaños
CDO	Rosa salmón claro-blanco cremoso	Pocos granos detríticos finos y algún fragmento de roca
FAT	Naranja salmón-marrón	Algunos granos de tamaño grueso y pocos de medio y fino englobados en matriz fina
CG3	Marrón	Pocos granos detríticos finos y gruesos aislados
CG2	Rojizo pálido algo anaranjado	Algunos granos de tamaño medio y fino. Criptoflorescencias
CG1	Marrón oscuro anaranjado	Pocos granos detríticos finos
COR	Beige-crema	Matriz de grano fino, chamotas y flujos vítreos de fusión
SCL	Blanco amarillento	Matriz de textura muy fina con muy pocos granos detríticos.
AL3	Naranja salmón claro	Matriz de textura fina con algunos granos detríticos gruesos
AL2	Marrón anaranjado-Naranja salmón	Algunos granos detríticos finos. Criptoflorescencias
AL1	Rosa salmón muy claro-beige	Algunos granos detríticos finos. Puntos negros en superficie
RFA	Marrón	Muchos granos detríticos de tamaño medio y fino. Corazón negro
CAB	Naranja	Muchos granos detríticos finos, medios y gruesos
CAH	Rojo oscuro-granate	Muchos granos finos, medios y gruesos. Corazón negro

El estudio con el MO, diferenció seis tipos distintos de ladrillos en función del tipo, abundancia y tamaño de grano de los minerales contenidos en la matriz, y del aspecto general de la textura de la misma. El grado de cocción de los ladrillos estudiados, de

mayor a menor, en función de la coloración, de más oscura a más clara, tiene el siguiente orden: CAH, SEM, CAB, SCL, CDO, CG2, AL1, DIP, COR, RFA, CG3, CG1, AL2, FAT y AL3. Esta estimación puede servir de ayuda, pero a su vez, vuelve a ser necesario analizar la composición mineralógica de las muestras y de sus recocidos por DRX para conocer mas detalles sobre temperaturas de cocción, ambientes de cocción, posibles materias primas, etc.

Las muestras estudiadas tienen una composición mineralógica similar, con cuarzo y feldespatos en todas ellas. Algunas tienen otras fases minerales, como illita, calcita, dolomita, gehlenita, diopsido y hematites. Esta característica es específica para los ladrillos de Toledo por el tipo de materias primas y métodos de cocción locales. Existen casos parecidos pero nunca idénticos, por ejemplo los ladrillos manufacturados con arcillas de Oxford (Dunham et al., 2001) utilizan una materia prima compuesta por cuarzo, illita, caolinita, clorita, calcita, aragonito, feldespato potásico, albite, pirita, yeso, anatasa y apatito y se forma una mezcla de los silicatos cálcicos anortita, melilita y piroxeno con cuarzo, hematites, anhidrita y fase vítrea.

En los ladrillos históricos de Toledo la presencia de gehlenita y diopsido, así como calcita y dolomita e illita, indica una composición de materia prima predominantemente illítico-calcárea para la mayoría de las muestras de ladrillos históricos (muestras SEM, CDO, FAT, CG3, CG2, CG1, COR, SCL, AL3, AL2, AL1, DIP) y una composición no calcárea, ya que no presentan gehlenita ni tampoco la desarrollan durante los recocidos para las muestras RFA, CAB, CAH, que contienen y/o desarrollan hematites y diopsido. La muestra DIP también contiene hematites pero no diopsido y las muestras CDO, CG1, COR, SCL y CAH tienen en común que no presentan illita, aunque esta última, a diferencia del resto, contiene únicamente diopsido, mientras que las otras contienen diopsido y gehlenita. En las estimaciones de temperaturas de cocciones históricas, hay que tener en cuenta que las arcillas illíticas y caoliníticas con diferentes proporciones de carbonato cálcico y otras sustancias, desarrollan diferentes fases durante la cocción: (i) con óxidos de hierro y cuarzo, pero sin  $\text{CaCO}_3$ , dando lugar a la formación de mullita ( $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ ) a partir de los  $950^\circ$  ó  $1100^\circ\text{C}$  dependiendo del tiempo de calentamiento y el ciclo empleado; (ii) con proporciones significantes de  $\text{CaCO}_3$ , no dieron mullita, pero si gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), larnita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) a

temperaturas de 850°C, y especialmente, wollastonita ( $2\text{CaSiO}_3$ ) y plagioclasas anortíticas ( $2\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) al calentar por encima de los 950°C, y con poca calcita dan lugar a hematites, que aparece a 850°C (Ghosh S.N, 1981, González-García et al, 1990, Riccardi M.P et al. 1999, Jordán M.M et al. 2001).

La temperatura de cocción original de ladrillos históricos influye en su estado de conservación con el paso del tiempo, y también influirá en la de los ladrillos nuevos que se utilicen o no como sustitutivos de los históricos.

En los análisis mineralógicos de los recocidos de los ladrillos históricos por DRX y ATD se ha observado la evolución de las fases minerales y las reacciones entre ellos en función del incremento de temperatura del recocido; excepto en algunas muestras que no experimentan ninguna variación ni reacciones significativas, lo que indica que la cocción original de esas muestras superó la temperatura del recocido, asignándose como temperatura de cocción original aquella en la que comienzan a producirse las transformaciones minerales.

Ninguno de los ladrillos históricos Toledanos contiene mullita o wollastonita en las muestras sin recocer, y tampoco se desarrollan con los recocidos, lo que indica que probablemente ninguno de los ladrillos superó los 1000°C en su cocción original. Esta suposición concuerda con los estudios de Hajjaji & Kacim (2004) efectuados con mezclas 80% arcilla 20% calcita calentadas entre 800°C y 1075°C mediante DRX y SEM.

En este trabajo, la presencia de calcita y dolomita primarias en las muestras se ha interpretado como bajas temperaturas de cocción (<800°C), puesto que estas fases descomponen cerca de 750°C y 800°-850°C respectivamente. La ausencia de illita, que descompone por encima de los 900°C, indica una temperatura de cocción del ladrillo superior a 900°C. La existencia conjunta de fases de neoformación, como gehlenita y diopsido, formadas a partir de la reacción durante la cocción, entre los productos de descomposición de la calcita y dolomita, con los silicatos presentes en la arcilla, indica una temperatura de cocción por encima de 900°C, y por encima de los 800°C cuando sólo está presente la gehlenita, ya que el diopsido aparece a mayor temperatura ( $\geq 850^\circ\text{C}$ ) que la gehlenita ( $\geq 800^\circ\text{C}$ ) (Flores Alés V, et al, 1999).

Observando la evolución de las fases minerales originales y las reacciones físico-químicas de los recocidos a 700°, 800°, 900° y 1000°C, las muestras de ladrillos históricos de Toledo se clasifican en función de su mineralogía y temperatura de cocción de la siguiente forma:

(I) *Muestras cocidas muy por encima de los 900°C, sin illita y con presencia de gehlenita y diopsido* (muestras CDO, CG1, COR y SCL), que mantienen su proporción relativa hasta el recocido a 1000°C, excepto CDO que desarrolla hematites, y la muestra CG1 que tiene calcita secundaria en la muestra sin recocer, y por tanto, el contenido de gehlenita aumenta a partir del recocido a 800°C y de diopsido a partir de 900°C. La evolución de las curvas de análisis térmicos apenas sufren modificaciones importantes, excepto en aquellas muestras con algo de calcita secundaria, que da lugar a nuevas reacciones durante el calentamiento analítico, manifestándose mediante pequeños efectos endotérmicos y exotérmicos por encima de 900°C. En el ATD se detecta calcita en las muestras CDO, CG1 y SCL, con un mínimo endotérmico antes de los 800°C en los tres casos, mientras que en la DRX sólo se identifica calcita en la muestra CG1. En este caso la MO o la MEB permiten observar granos de calcita primaria, y cristales de calcita secundaria relleno de poros o fisuras (Fig. 4.1-1).

(II) *muestras cocidas ligeramente por encima de los 900°C, con illita, gehlenita y diopsido* (SEM, CG2 y AL1), aumentan su contenido en gehlenita a partir del recocido a 800°C, ya que estos ladrillos presentan también calcita secundaria en la muestra sin recocer, que se observa tanto por DRX como por ATD. El contenido en diopsido también aumenta a partir del recocido a 900°C, con un notable incremento en la intensidad de la reflexión en el recocido a 1000°C. La illita se detecta sólo hasta el recocido a 900°C, y en el recocido a 1000°C ya no aparece.

Las curvas de ATD apenas sufren modificaciones a excepción de los endotérmicos de la calcita (con un mínimo antes de 800°C, excepto en la muestra AL1, que se produce ligeramente por encima) y la portlandita (con un mínimo endotérmico alrededor de 450°C en los recocidos a 700°, 800° y 900°C de las muestras SEM y AL1).

(III) *muestras cocidas ligeramente por debajo de 900°C, con gehlenita, illita, hematites y sin diopsido* (muestra DIP). Los difractogramas de los recocidos muestran la formación de diopsido a partir del recocido a 900°C. Las curvas de los análisis térmicos en este caso son algo diferentes entre sí para todas las temperaturas, aunque entre las curvas de los recocidos a 900° y 1000° las diferencias son mínimas.

(IV) *Muestras cocidas ligeramente por encima de 800°C, sin diopsido y con gehlenita, illita y con o sin calcita primaria o secundaria, pero sin dolomita primaria*. Las muestras FAT, CG3 y AL3 contienen calcita en las alicuotas sin recocer y hasta el recocido a 800°C, donde comienza a aumentar la proporción de gehlenita, y es en el recocido a 900°C en el que empieza a observarse diopsido junto con un incremento significativo de la gehlenita. La illita desaparece en los tres casos en el recocido a 1000°C. Las curvas de ATD sufren modificaciones a partir del recocido a 800°C, en el que ya no se produce la reacción endotérmica de descomposición de la calcita, que tiene lugar muy por encima de los 800°C en las muestras AL3 y FAT, y justo a 800°C en la muestra CG3. Los endotérmicos de la portlandita tienen un mínimo alrededor de 450°C, excepto en CG3 que se produce a una temperatura ligeramente menor, y en este caso sólo aparece en la curva del recocido a 800°C, mientras que en las otras muestras se observa desde la curva del recocido a 800° hasta la del recocido a 1000°C.

(V) *Muestras cocidas muy por debajo de los 800°C, sin aluminosilicatos ni silicatos neoformados (gehlenita y diopsido), con illita, calcita primaria y dolomita* (muestra AL2). En este caso la calcita y dolomita están presentes hasta el recocido a 800°C, donde comienza a formarse gehlenita. La illita se mantiene hasta el recocido a 900°C, y desaparece a partir de esta temperatura. Las curvas de los análisis térmicos de la muestra sin recocer y de la recocida a 700°C son muy similares, pero a partir del recocido a 800° se aprecian algunas diferencias debido a las reacciones que se producen entre la calcita y dolomita con el resto de fases minerales durante la cocción. Los mínimos endotérmicos correspondientes a la descomposición de la calcita se producen alrededor de los 850°C y la portlandita sólo se observa en los recocidos a 800 y 900°.

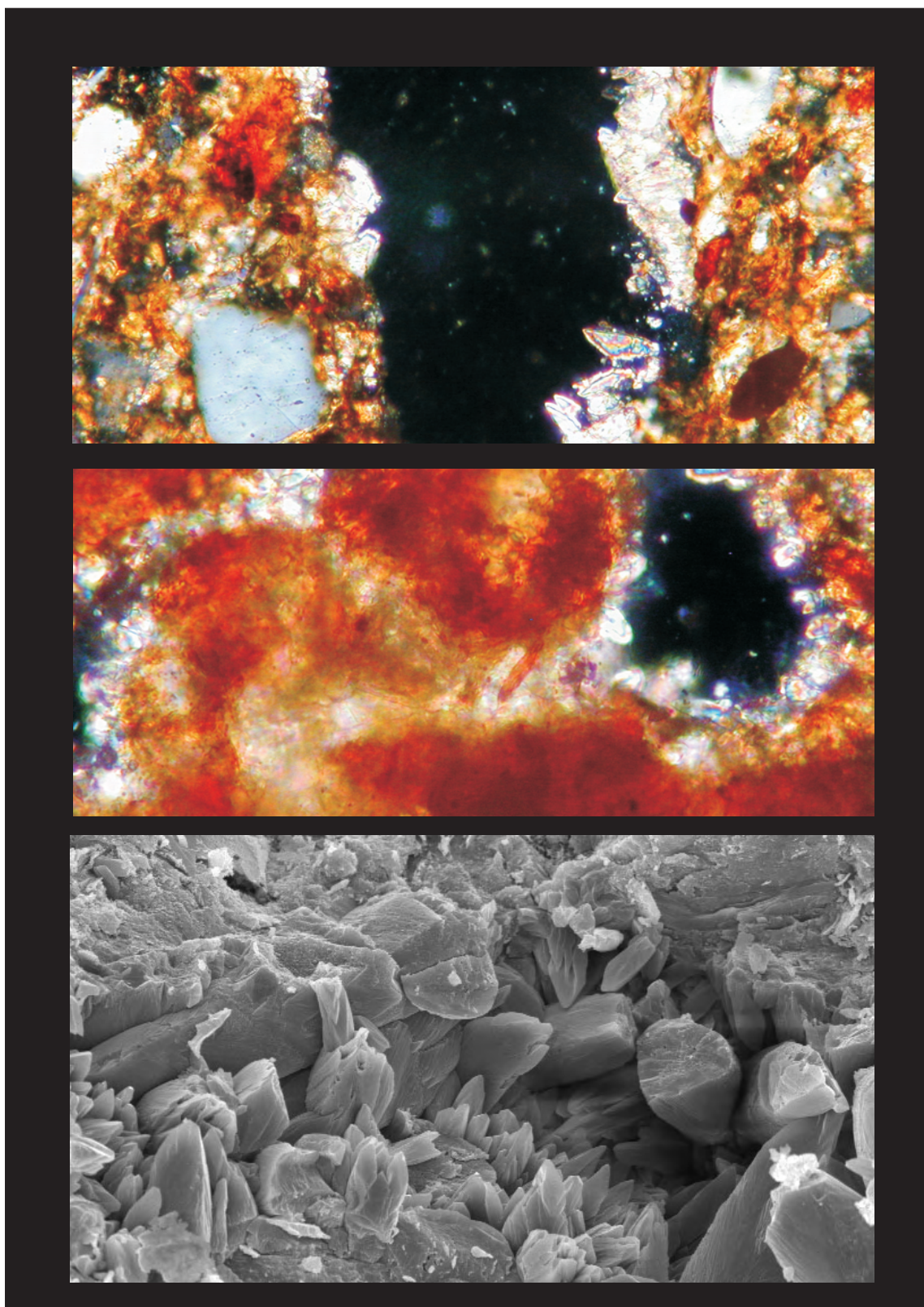


(VI) Las muestras RFA, CAB y CAH son diferentes porque ni contienen gehlenita ni se forma en los recocidos debido a que su materia prima no tenía calcita. La presencia y/o crecimiento de diopsido indica que los ladrillos pudieron contener dolomita. La presencia o ausencia de diopsido e illita se ha utilizado para asignar temperaturas de cocción: (i) muy por encima de los 900°C como en la muestra CAH, con diopsido y sin illita; (ii) justo por encima de los 900°C para las muestras RFA con diopsido, illita y hematites. Las muestras RFA y CAH presentan unos difractogramas de las muestras recocidas hasta los 1000°C muy parecidos entre sí, excepto por la existencia de illita en RFA, que desaparece en el recocido a 1000°C; (iii) por debajo de los 900°C para la muestra CAB con illita, y con el desarrollo de diopsido y hematites a partir del recocido a 900°C. Las curvas de los análisis térmicos en la muestra CAH, son muy similares desde el recocido a 700°C, lo mismo ocurre con las muestras CAB y RFA pero por encima de los recocidos a 800°C.

**Tabla 4.1-3.** Mineralogía y temperatura de cocción ladrillos históricos

Muestra	Temperatura de cocción (°C)	Composición mineralógica							
		Qtz	Fs	Cal	Dol	Ill	Gh	Di	Hem
DIP	<900	X	X	X	-	X	X	-	X
SEM	>900	X	X	X	-	X	X	X	-
CDO	>>900	X	X	-	-	-	X	X	-
FAT	>800	X	X	X	-	X	X	-	-
CG3	>800	X	X	X	-	X	X	-	-
CG2	>900	X	X	X	-	X	X	X	-
CG1	>>900	X	X	X	-	-	X	X	-
COR	>>900	X	X	-	-	-	X	X	-
SCL	>>900	X	X	X	-	-	X	X	-
AL3	>800	X	X	X	X	X	X	-	-
AL2	<<800	X	X	X	X	X	-	-	-
AL1	>900	X	X	X	-	X	X	X	-
RFA	>900	X	X	X	-	X	-	X	X
CAB	<900	X	X	X	-	X	-	-	-
CAH	>>900	X	X	X	-	-	-	X	X

En los análisis de FRX de los ladrillos históricos hay que destacar que las muestras romanas (RFA, CAB y CAH) se diferencian del resto en que los porcentajes de SiO<sub>2</sub> y K<sub>2</sub>O,s son más elevados y los de MgO son menores. Por otro lado, la elevada concentración de Cl en las muestras CG1, CG2 y COR se puede explicar por la gran cantidad de cristales de NaCl que se observan bajo MEB.



**Figura 4.1-1.** Reprecipitación de cristales de calcita secundaria rellenando fisuras y poros, dentro del ladrillo AL1 (fotos superior y central, bajo Microscopio Óptico de Polarización con luz transmitida a 40 aumentos), y en el interior del ladrillo AL2 (foto inferior, bajo Microscopio Electrónico de Barrido a 2000 aumentos).

Las propiedades tecnológicas de un producto cerámico no sólo están relacionadas con las características mineralógicas y granulométricas de las materias primas, también dependen del proceso de producción: técnica de moldeo, tiempo y temperatura de secado, velocidad y temperatura de cocción, tiempo de permanencia en el horno, tipo de combustible, etc. La porosidad, distribución del tamaño de poro, coeficiente de saturación, capilaridad, tasa de evaporación de agua, absorción de agua y la resistencia a compresión, en los productos cerámicos son propiedades que se consideran importantes para predecir su durabilidad (Furlan, 1990). La Tabla 4.1-4 recoge los resultados de los ensayos tecnológicos de los ladrillos históricos. El diámetro medio de poro puede tener una relación inicial con la composición original de la materia prima y con la temperatura de cocción, correspondiendo un gran tamaño de poro a muestras que han sido cocidas en el intervalo de temperatura de desgasificación de los carbonatos (750° - 850°C), y antes del punto de fusión (a unos 1000°C), momento en el que los poros comienzan a cerrarse por el vidrio formado. La porosidad y el diámetro medio de poro se modifican después de la cocción por procesos de alteración. La disminución del diámetro medio de poro después de la cocción se puede atribuir a una posterior cementación por mecanismos de disolución y reprecipitación. La densidad, en principio, se puede considerar un valor independiente ya que no tiene porque verse muy modificada por procesos de alteración, por lo que no se puede considerar un buen indicador del estado de conservación del ladrillo. Algunas propiedades petrofísicas son indicadores de un buen estado de conservación de un ladrillo, por ejemplo: elevada resistencia a compresión, es decir, cuanto mayor es la resistencia mecánica mayor es la probabilidad de una buena durabilidad (Biscontin G. et al, 1981); baja porosidad y una baja capacidad de absorción y succión de agua. La determinación de estas propiedades orienta sobre el grado de deterioro de los ladrillos históricos, sin embargo, para determinar bien el estado de conservación, hay que relacionar estas propiedades con: (i) la mineralogía y la temperatura de cocción original, (ii) la edad de los ladrillos, (iii) el ambiente de conservación, aéreo o enterramiento, (iv) la localización y ubicación dentro de los edificios de muestras expuestas a condiciones aéreas y (v) la presencia y abundancia de huellas de alteraciones, físicas, químicas y/o biológicas.

Tabla 4.1-4. Resultados de las propiedades físicas de los ladrillos históricos

Muestra	Resistencia compresión (daN/cm <sup>2</sup> )	Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Diámetro medio Poro (μm)
DIP	320.1	99.6	20.4	0.14	1.7	37.6	0.45
SEM	268.8	24.9	17.8	0.12	1.7	34.7	0.13
CDO	188.4	39.7	24.8	0.27	1.4	39.3	0.19
FAT	219.5	40.1	20.3	0.13	1.6	41.8	0.12
CG3	304.4	-	19.4	0.05	1.6	33.3	0.09
CG2	386.9	49.0	20.5	0.08	1.5	32.1	0.04
CG1	218.5	82.2	16.8	0.11	1.6	44.4	0.40
COR	337.1	94.5	22.0	0.18	1.5	43.1	0.61
SCL	133.8	11.8	30.7	0.14	1.4	29.6	0.23
AL3	397.5	35.7	14.4	0.04	1.7	24.9	0.04
AL2	334.7	38.2	19.0	0.08	1.6	32.5	0.13
AL1	255.7	41.3	18.5	0.07	1.6	35.6	0.07
RFA	375.2	-	9.9	0.09	2.0	22.2	0.20
CAB	211.8	56.6	12.6	0.1	1.9	25.1	0.07
CAH	440.1	49.2	6.7	0.09	1.9	22.4	0.33

Según la Norma UNE 67-019-96 no existen unas especificaciones para ladrillos cerámicos que establezcan unos límites a cumplir en el ensayo de succión de agua. Para la absorción de agua, los valores por encima del 16% se consideran altos. Este valor corresponde al límite entre los ladrillos de composición íltica que quedarían por debajo, con una absorción media, y a los ladrillos de composición calcárea que quedarían por arriba con un valor elevado de absorción. Una absorción de agua por encima del 20% se considera muy elevada. Los ladrillos tipo clinker tienen una absorción media menor del 6% y los de tipo gres menor del 4%. Por tanto, se pueden establecer los siguientes límites: los valores de absorción por debajo del 6% se consideran muy bajos, entre 6% y 10% bajos, entre 10% y 16% medios, entre 16% y 20% altos, y por encima del 20% muy altos. Asumiendo que los ladrillos históricos presentan valores de absorción de agua mucho mayores que los valores-límite generalmente aceptados para ladrillos actuales fabricados con arcillas comerciales y elaborados con modernas técnicas de producción; se han establecido unos límites diferentes en función de los valores obtenidos en este estudio. En cualquier caso, todos los ladrillos históricos, salvo las muestras AL3, CAB, RFA y CAH, exceden el valor del 16 % de absorción que se establece como límite en las especificaciones de la Norma UNE 67-019-96. A excepción de la muestra AL3, las otras tres tienen composiciones no calcáreas y fundamentalmente ílticas, tal y como marcan los límites



de absorción establecidos previamente. Los valores de succión están íntimamente relacionados con los de absorción, por lo que los límites que se han establecido se basan en los resultados obtenidos en los ladrillos históricos estudiados, cuyos porcentajes son todos muy bajos y oscilan entre 0,05% y 0,3%.

Las especificaciones de la Norma UNE 67-019-96 establecen un límite para la resistencia a compresión  $> 100 \text{ daN/cm}^2$  que deben cumplir los ladrillos macizos y perforados. Por tanto, se considera que los ladrillos tienen una resistencia a compresión muy baja cuando no superan este valor; una resistencia baja cuando el valor está comprendido entre  $100\text{-}200 \text{ daN/cm}^2$ ; resistencia media para ladrillos con valores entre  $200$  y  $300 \text{ daN/cm}^2$  y resistencia alta para aquellos ladrillos con valores comprendidos entre  $300$  y  $400 \text{ daN/cm}^2$ . Por encima de los  $400 \text{ daN/cm}^2$  se encuentran los ladrillos clinker y de gres con una resistencia a compresión muy alta. Los valores de resistencia a compresión obtenidos en los ladrillos históricos oscilan entre  $134$  y  $398 \text{ daN/cm}^2$ , correspondiéndole a la mayoría de ellos una resistencia media y alta. Los límites de porcentaje de porosidad y diámetro medio de poro no están establecidos, por lo que en el caso de las muestras de ladrillos históricos estudiados se han establecido en función y a través de la comparación de los valores obtenidos, que oscilan entre 20% y 40% de porosidad y entre  $0,04$  y  $0,61 \mu\text{m}$  para el diámetro medio de poro. Un bajo coeficiente de saturación o una resistencia mecánica elevada, pueden dar lugar a un comportamiento favorable de los productos cerámicos a lo largo del tiempo, sin embargo es difícil establecer con estos índices verdaderos criterios de durabilidad válidos para todas las tipologías de ladrillos (Furlan V., 1990).

Algunos procesos de alteración pueden mejorar la resistencia de los ladrillos. Por ejemplo, la presencia de costras de calcita de alteración puede ser impermeable, mediante relleno de poros con cemento carbonatado dando lugar a un 30% de disminución de la porosidad con elevada resistencia de superficie y una menor capacidad de absorción de agua de la roca caja, formando una capa protectora sobre la superficie calcarea (Török A., 2003).

**Tabla 4.1-5.** Agrupación y clasificación de los valores de las propiedades físicas obtenidos en los ladrillos históricos

<b>Absorción de agua (%)</b>		
Muy alta	$\geq 25$	SCL, CDO
Alta	20-25	COR, CG2, DIP, FAT
Media	15-20	CG3, AL2, AL1, SEM, CG1
Baja	10-15	AL3, CAB
Muy baja	$< 10$	RFA, CAH
<b>Succión de agua (%)</b>		
Muy alta	$> 0.20$	CDO
Alta	0.15-0.20	COR,
Media	0.10-0.15	DIP, SCL, FAT, SEM, CG1, CAB
Baja	0.05-0.10	CAH, RFA, AL2, CG2, AL1
Muy baja	$\leq 0.05$	AL3, CG3
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>		
Muy alta	$\geq 1.9$	RFA, CAB, CAH
Alta	1.7	DIP, SEM, AL3
Media	1.6	FAT, CG3, CG1, AL2, AL1
Baja	1.5	CG2, COR
Muy baja	1.4	CDO, SCL
<b>Porosidad (%)</b>		
Muy alta	$> 40$	CG1, COR, FAT
Alta	35-40	CDO, DIP, AL1
Media	30-35	SEM, CG3, AL2, CG2
Baja	25-30	SCL, CAB
Muy baja	20-25	AL3, CAH, RFA
<b>Diámetro medio de poro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>		
Muy alto	$> 0.40$	COR, DIP, CG1,
Alto	0.30-0.40	CAH
Medio	0.20-0.30	SCL, RFA
Bajo	0.10-0.20	CDO, SEM, AL2, FAT
Muy bajo	$< 0.10$	CG3, AL1, CAB, CG2, AL3
<b>Resistencia a compresión (daN/cm<sup>2</sup>)</b>		
Muy alta	$> 400$	CAH,,
Alta	300-400	AL3, CG2, RFA, COR, AL2, DIP, CG3
Media	200-300	SEM, AL1, FAT, CG1, CAB
Baja	100-200	CDO, SCL
Muy baja	$< 100$	-

Teniendo en cuenta las propiedades físicas (Tablas 4.1-4 y 4.1-5), el ambiente de exposición (Tablas 3.1-2 y 3.1-3) donde se han conservado las muestras, la temperatura de cocción, la edad de las muestras y abundancia de las huellas de alteración, agrupadas en la Tabla 4.1-6, se deduce que:



Las muestras sometidas a enterramiento, (i) ladrillos Romanos, RFA y CAH, presentan una resistencia a compresión alta y muy alta, respectivamente, y una absorción y succión de agua y porosidad muy baja y un diámetro medio de poro medio y alto, respectivamente, siendo los que mejor se han conservado durante las condiciones de enterramiento. Se trata de las muestras más antiguas con un bajo número de huellas de alteración, se formaron a muy elevadas temperaturas de cocción, por encima de los 900°C a partir de una materia prima no calcárea. La materia prima de la muestra CAB, tampoco tenía calcita y fue cocida a una temperatura de cocción sólo ligeramente inferior a 900°C, tiene baja resistencia a compresión, baja porosidad y muy bajo diámetro medio de poro, baja absorción y succión de agua, y una abundancia media de huellas de alteración, se considera muy bien conservada. Esto se explica porque en cocciones a elevadas temperaturas (por encima de 900°C), sin calcita en la materia prima, las muestras no presentan gehlenita ni tampoco la desarrollan durante los recocidos, se genera una matriz vitrificada que dificulta la disolución, corrosión y los procesos de recristalización; (ii) ladrillos Románico-mudéjares, AL2 y AL3, tienen una elevada resistencia a compresión, absorción de agua media y baja, succión baja y muy baja, un porcentaje de porosidad medio y muy bajo, y un diámetro medio de poro bajo y muy bajo. Por tanto, también puede decirse que presentan un buen estado de conservación, a pesar de que ambas también tienen un elevado número de huellas de alteración biológica y procesos de corrosión, disolución y recristalización, y aunque han sido cocidas a menores temperaturas, alrededor de 800°C, con una composición original calcárea, ya que contienen calcita y dolomita y ambos desarrollan gehlenita y diopsido en los recocidos hasta 1000°C. La desgasificación parcial de los carbonatos, ha generado una porosidad algo mayor que en las muestras anteriores. El relleno de su sistema poroso, fracturas y fisuras con cemento calcáreo (recristalizaciones de calcita secundaria), durante el enterramiento ha mejorado sus propiedades físicas incrementando la resistencia a compresión y reduciendo la porosidad, dando lugar, por tanto, a una baja absorción y succión de agua (López-Arce, P. et al., 2003b), (Figura 4.1-1). Como otras muestras del Alcázar, el ladrillo islámico AL1, presenta una absorción y succión de agua media y baja, aunque su porosidad es alta por la elevada temperatura de cocción por encima de los 900°C, temperatura a la que ya se ha

producido la desgasificación total de los carbonatos presentes. Su diámetro medio de poro es muy bajo y presenta una resistencia a compresión media.

Las muestras expuestas a condiciones aéreas:

(i) Los ladrillos COR, DIP, CG2 y CG3 estaban ubicados en fachadas, patios (muros exteriores) y sótanos (muros interiores), presentan temperaturas de cocción entre 800° y 900°C (DIP y CG3) y por encima de 900°C (COR y CG2), y una composición original ílítico calcárea. Todas ellas tienen una elevada resistencia a compresión, aunque algo menor que las muestras sometidas a enterramiento, como las muestras DIP y CG3, y mayor que la de la muestra AL1. Presentan un buen estado de conservación con escasas huellas de alteración, excepto COR que tiene muchas, a pesar de que tienen una elevada absorción de agua y porosidad muy alta, alta y media, debido a su temperatura de cocción por encima de la temperatura de descomposición de los carbonatos.

(ii) Las muestras más recientes SEM, FAT y CG1, tienen una composición original ílítico calcárea, han estado expuestas a condiciones aéreas en muros exteriores (SEM) en el zócalo de un muro de un patio del edificio, y en muros interiores, las otras dos: FAT se situaba en una azotea y CG1 en un sótano. La muestra SEM presenta una elevada temperatura de cocción; absorción y succión de agua media; porosidad media y diámetro medio de poro bajo y una resistencia a compresión también media. Presenta una gran abundancia de huellas de alteración aunque está bien conservada. Las muestras FAT y CG1 tienen una temperatura de cocción media, por encima de 800°C en el primer caso, y muy alta en el caso de CG1, por encima de 900°C, y ambas tienen una porosidad muy alta, un diámetro medio de poro también muy alto en CG1, pero bajo en FAT, y las dos presentan una baja resistencia a compresión. La absorción de agua es alta y media, respectivamente y la succión media en ambos casos. El hecho de que CG1 tenga muchas huellas físicas de alteración como grietas y fracturas, reduce su resistencia a compresión a pesar de que fué cocida a muy alta temperatura. Posiblemente, la elevada humedad del sótano donde fue muestreada ha favorecido su pérdida de consistencia y agrietamiento.

Las muestras peor conservadas son CDO (exposición aérea) y SCL (sometida a enterramiento), pero con baja resistencia a compresión y muy alta absorción de agua, aunque paradójicamente las dos presentan muy alta temperatura de cocción de arcillas íltico calcáreas. La muestra CDO estaba en muros interiores dentro del edificio (pisos superiores) presentando escasas huellas de alteración, recristalizaciones superficiales y algunos depósitos orgánicos. La muestra SCL, sometida a enterramiento, tiene muchas huellas de alteración, como recristalizaciones, fisuras y grietas considerables, lo que explica su baja resistencia a compresión. En este caso el ambiente de exposición ha jugado un papel importante en la conservación de este ladrillo, ya que estuvo enterrado bajo el sótano de un convento, con más humedad y aguas de infiltración que las otras muestras de ladrillos históricos enterradas.

**Tabla 4.1-6.** Clasificación de ladrillos por temperatura de cocción, edad y alteraciones físicas, químicas y biológicas (los números 1 a 3 indican si hay presencia de un solo tipo (1), dos tipos (2) o si coexisten los tres tipos (3) de alteraciones).

Grado de Temperatura de cocción (°C)		
Muy alto	>>900	CDO, CG1, COR, SCL, CAH
Alto	>900	SEM, CG2, AL1, RFA,
Medio-Alto	<900	DIP, CAB
Medio-Bajo	>800	FAT, CG3, AL3
Bajo	<<800	AL2
Edad del ladrillo (siglos)		
Reciente	XVIII-XIX	DIP, SEM, CDO, FAT
Antiguo	XIII-XV	CG3, CG2, COR, SCL,
	X-XIII	AL3, AL2, CG1, AL1,
Muy antiguo	<X	RFA, CAB, CAH
Abundancia y tipos de huellas de alteración		
Alta	3	AL2, AL1, CG1, SCL, AL3, SEM, COR
Media	2	CG2, FAT, RFA, CDO, CG3, CAB
Baja	1	DIP, CAH

En la ciudad de Toledo, los ladrillos enterrados han estado preservados de las variaciones atmosféricas, y en algunos casos, la acción de los microorganismos e infiltraciones de soluciones acuosas han reprecipitado minerales en el sistema poroso del ladrillo mejorando así sus propiedades físicas. Se podría pensar en utilizar calcita bacteriogénica para solidificar artificialmente el ladrillo; sin embargo, algunas evaluaciones del método estudiadas por Tiano P. (1995) y Tiano P. et al., (1999) rechazan este posible tratamiento para la conservación de la piedra monumental

debido a problemas de formación de pátinas de oxidación y otros productos indeseados. Podemos concluir que las huellas de alteración físico-químicas y biológicas naturales, como re-cristalizaciones en fisuras y sistema poroso, pueden mejorar las propiedades físicas debido a procesos de cementación, más fácilmente en ladrillos con composición original calcárea y en condiciones ambientales de humedad.

Contrariamente a lo que se puede pensar, los ladrillos históricos de la ciudad de Toledo presentan muy escasas eflorescencias salinas, quizás porque han sido lixiviados durante mucho tiempo y han perdido todas sus sales solubles. Sin embargo, utilizando MEB, se pueden observar muchos otros tipos de huellas de alteración:

(1) *Alteraciones físico-químicas* (Fig. 4.1-2), que incluyen por un lado, (i) fisuras (muestras SEM y AL2), grietas (Muestra CG1) y fracturas (SCL), cuyo origen puede deberse a metodologías inadecuadas de fabricación y/o a procesos posteriores a la cocción por estrés mecánico o térmico ya en la fachada del edificio; (ii) corrosiones (Muestras CG1, COR, AL3, AL2, AL1, RFA, CAB y CAH), que suelen darse conjuntamente con (iii) procesos de disolución (Muestras CG1, AL3, AL2, AL1, SEM, FAT, CAB,). Los minerales más afectados por estos procesos en las muestras estudiadas son calcita y feldespatos. A su vez, los procesos de corrosión-disolución suelen ir acompañados de (iv) procesos de re-cristalización (Muestras SEM, COR, AL3, AL2, AL1). La Fig. 3.1-40A muestra conjuntamente estos procesos en el interior del ladrillo AL1.

(2) *Alteraciones biológicas* (Fig. 4.1-3), que se pueden subclasificar en, (i) depósitos orgánicos (esporas, hifas de hongos, restos de diatomeas, bacterias, etc.), presentes en todas las muestras excepto en los ladrillos DIP y RFA; (ii) bioprecipitaciones (recristalizaciones debidas a la interacción de estos depósitos orgánicos y los minerales que conforman el ladrillo), como precipitación de micro-nódulos de manganeso en AL1 y las algas calcificadas en CG1. Algunas muestras presentan pequeños micronódulos de calcita o de hierro- manganeso que también podrían deberse a estos procesos de interacción, en la Tabla 4.1-7 se menciona esta posibilidad. Los ladrillos con mas huellas de alteración (Tabla 4.1-7) son las que han estado enterrados, a excepción de las muestras no calcáreas CAH y RFA, que sólo

tienen escasas re-cristalizaciones de yeso, calcita y cuarzo. El resto de muestras presentan muchos tipos de alteraciones, destacando las re-cristalizaciones y los depósitos orgánicos. Algunas muestras de historia subaérea tienen huellas de alteración. En este trabajo, en función de su localización en el edificio se han clasificado:

(i) Muestras de muros exteriores: (A<sub>1</sub>) fachadas (muestra COR), con una gran abundancia de huellas de alteración, principalmente re-cristalizaciones superficiales y algunos depósitos orgánicos, y (A<sub>2</sub>) muestras situadas en patios (muestra DIP), con escasas huellas de alteración, únicamente depósitos orgánicos y alguna corrosión, y la muestra SEM con una abundancia moderada de huellas de alteración como algunas fisuras, re-cristalizaciones internas de calcita y depósitos orgánicos escasos.

(ii) Muestras de muros interiores: (B<sub>1</sub>) muestras localizadas en sótanos, como CG1, CG2 y CG3 con escasas alteraciones, principalmente producidas por disolución-cristalización de sales y calcita, y depósitos orgánicos abundantes sólo en CG2, y (B<sub>2</sub>) muestras localizadas en pisos superiores, como FAT y CDO, con una abundancia intermedia y baja de depósitos orgánicos, procesos de disolución y re-cristalizaciones superficiales.

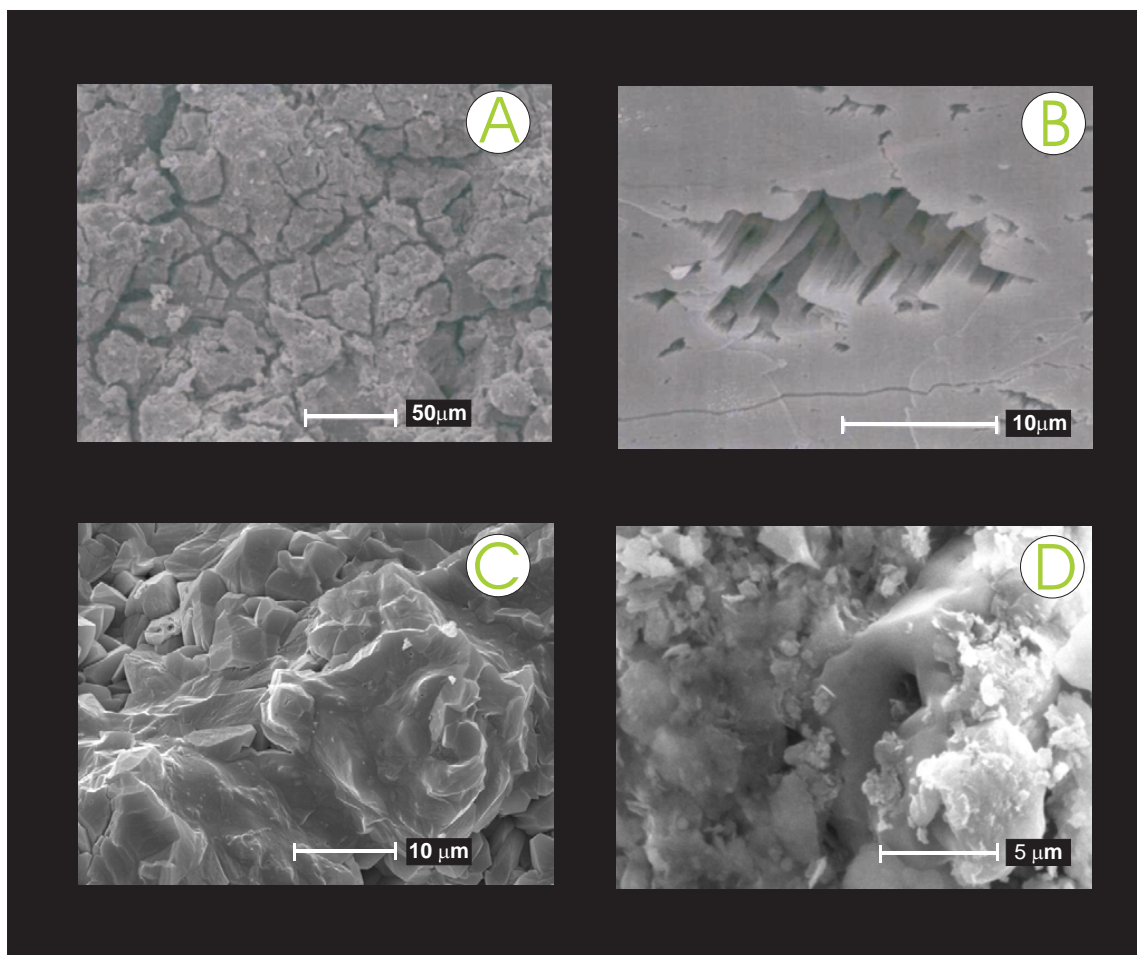
**Tabla 4.1-7.** Tipos de huellas de alteración en los ladrillos históricos.

Muestra	Alteraciones físico-químicas					Alteraciones biológicas		
	Fisuras Fracturas	Corrosiones	Disoluciones	Re-cristalizaciones		Depósitos orgánicos	Re-cristalizaciones	
				Superficiales	Internas		Superficiales	Internas
<b>DIP</b>	Ausentes E	scasas	Ausentes	Ausentes	Ausentes	Abundantes: Hongos (entramado de hifas)	Ausentes Au	sentes
<b>SEM</b>	Moderadas: fisuras	Ausentes Au	sentes	Ausentes	Abundantes: cristales tubulares de calcita	Escasos: Hongos tapizando cristales	Ausentes Au	sentes
<b>CDO</b>	Ausentes Au	sentes	Ausentes	Abundantes: paralelepípedos y glóbulos de calcita	Escasos: paralelepípedos de calcita	Moderados: Hongos tapizando cristales	Ausentes Au	sentes
<b>FAT</b>	Ausentes A	usentes	Moderadas	Ausentes	Ausentes	Abundantes: Bacterias (estreptococos /bacilos)	Escasos: micro-nódulos de apatito	Ausentes
<b>CG3</b>	Ausentes Au	sentes	Ausentes	Ausentes	Moderadas: calcita en sistema poroso	Escasos: micronódulos orgánicos, esporas, hifas	Ausentes Au	sentes
<b>CG2</b>	Ausentes Au	sentes	Ausentes	Escasos: yeso moderadas: NaCl	Abundantes: micro-tubos de calcita, NaCl	Abundantes: Hongos (entramado de hifas)	Ausentes Au	sentes
<b>CG1</b>	Abundantes: grietas	Moderadas A	bundantes	Intensas: NaCl	Ausentes	Ausentes	Escasos: esférulas de calcita	Ausentes
<b>COR</b>	Ausentes M	oderadas	Ausentes	Abundantes: aragonito, NaCl, yeso	Ausentes	Abundantes: Hongos (entramado de hifas), esporas	Ausentes Au	sentes
<b>SCL</b>	Intensas: fracturas	Moderadas	Ausentes	Escasos: costras de yeso	Escasos: calcita	Escasos: Bacterias	Ausentes	Escasos: micro-nódulos de Fe-Mn
<b>AL3</b>	Ausentes Mo	deradas	Abundantes	Escasos: aragonito	Abundantes: calcita en sistema poroso	Abundantes: Diatomeas, bacterias, bio-films	Ausentes Au	sentes
<b>AL2</b>	Abundantes: fisuras	Moderadas A	bundantes	Escasos: calcita	Abundantes: calcita en fisuras y poros	Moderados: esporas, bio-films	Moderadas: micro-nódulos aislados Mn	Ausentes
<b>AL1</b>	Ausentes	Moderadas	Abundantes	Escasos: calcita	Moderadas: Aragonito	Intensos: bio-film (liquen-alga), bacterias	Intensas: micro-nódulos de manganeso	Ausentes
<b>RFA</b>	Ausentes	Abundantes	Ausentes	Escasos: yeso, calcita	Escasos: Micro-nódulos Al-Si-Fe	Ausentes Au	sentes	Ausentes
<b>CAB</b>	Ausentes	Moderadas	Moderadas	Escasos: yeso	Ausentes	Escasos: restos	Ausentes	Ausentes
<b>CAH</b>	Ausentes	Ausentes	Ausentes	Escasos: cuarzo	Ausentes	Escasos: restos	Ausentes	Ausentes

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN



## ALERACIONES FÍSICO - QUÍMICAS DE LADRILLOS

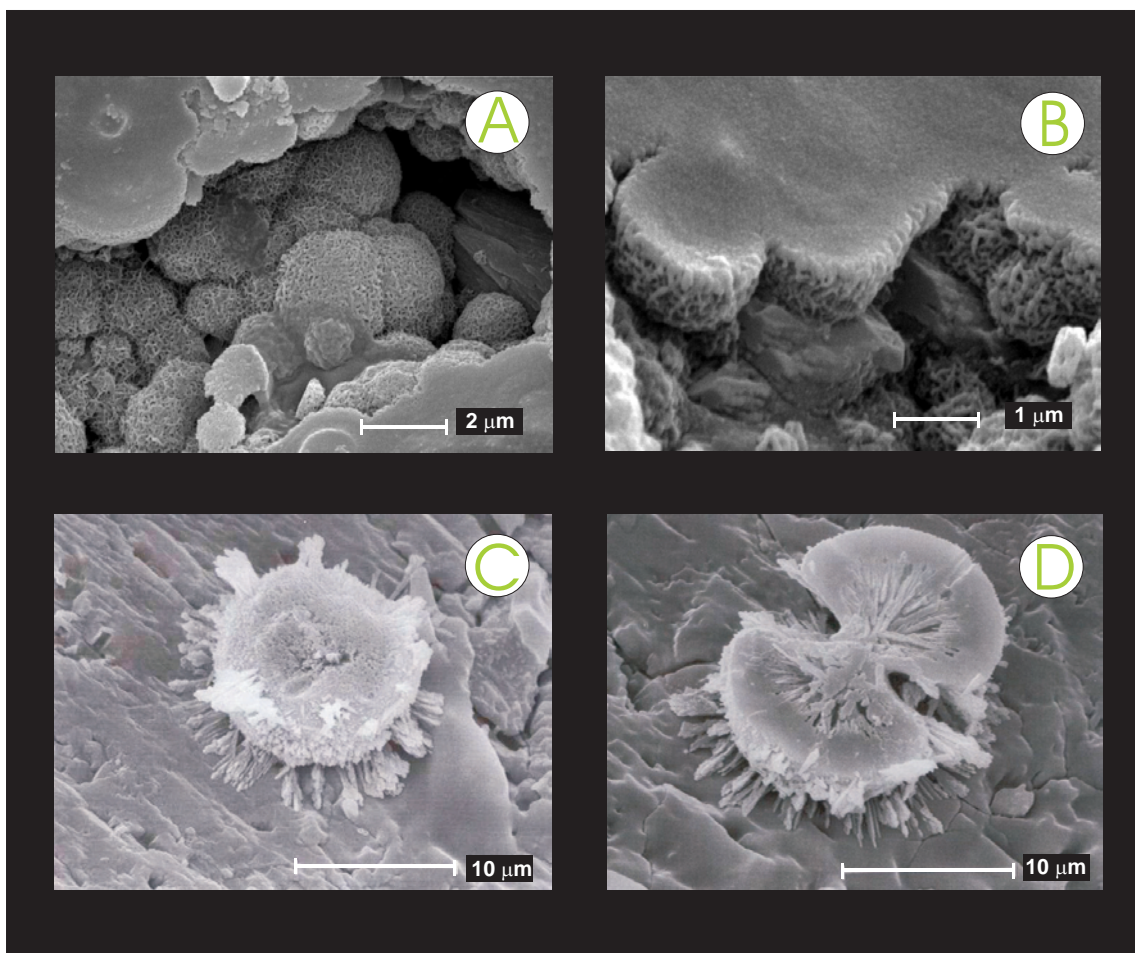


**Figura 4.1- 2. Imágenes de bio-precipitaciones en ladrillos históricos obtenidas con Microscopía Electrónica de Barrido**  
(A) Agrietamiento de la superficie del ladrillo histórico CG1; (B) Corrosión en cristal de feldespato potásico en la misma muestra de la imagen anterior; (C) Disolución de cristales de calcita en la muestra AL2; (D) Precipitación de cristales de cloruro sódico en la muestra Cg2.

Las soluciones acuosas infiltradas en los ladrillos a través de su sistema poroso juegan un importante papel en la disolución-precipitación de depósitos orgánicos, minerales originales del ladrillo, primarios y secundarios, y depósitos inorgánicos tardíos de origen antropogénico, debidos a la contaminación atmosférica, gases procedentes de los vehículos, centrales térmicas o de fábricas y vertidos con minerales pesados. Los procesos de corrosión y disolución debidos a interacción entre soluciones acuosas y ladrillo precipitan nuevos minerales en el interior y superficie del mismo. Un buen ejemplo es la formación de yeso, por la reacción entre el dióxido de azufre atmosférico ( $\text{SO}_2$ ) muy reactivo y corrosivo, por transformación en ácido sulfúrico en presencia de agua y agentes oxidantes con los carbonatos y silicatos de alta temperatura ricos en calcio, como gehlenita, y feldespatos con calcio presentes en el ladrillo (Massey SW, 1999; Cultrone G. et al, 2000). La muestra COR expuesta a condiciones aéreas en muros exteriores muestra yeso neoformado (Fig. 3.1-32D). Aunque en este caso, la precipitación de yeso se deba probablemente a disoluciones del mortero de cal que revestía la superficie del ladrillo, como en el caso de las muestras CDO, SEM, CG2, SCL, RFA y CAB.

La deposición de partículas en los ladrillos puede tener también un origen orgánico, debido a la presencia de asociaciones de líquenes y algas (Fig. 3.1-48A) , bacterias (Fig. 3.1-16B y 16C; Fig. 3.1-40D y 40E), diatomeas (Fig. 3.1-40F), hifas (Fig. 3.1-4A; Fig. 3.1-20B), películas orgánicas de hongos (Fig. 3.1-32F; Fig. 3.1-40C), esporas (Fig. 3.1-32E), etc. Algunos de estos depósitos biológicos tienen también especial importancia en las fases tardías de neoformación derivadas de mecanismos contaminantes, y de nuevo, las soluciones acuosas interactúan con estos organismos y con la mineralogía presente en el interior o superficie de los ladrillos, dando lugar bioprecipitaciones. Se ha observado la presencia de películas orgánicas o "bio-films" cubriendo la superficie de los ladrillos, y la interacción entre éstos y soluciones acuosas adicionales, junto con la disolución de los granos minerales originales, han precipitado micro-nódulos de manganeso en muestras expuestas a condiciones de enterramiento.

## ALERACIONES BIOLÓGICAS: BIO-PRECIPITACIONES



**Figura 4.1- 3. Imágenes de bio-precipitaciones en ladrillos históricos obtenidas con Microscopía Electrónica de Barrido**  
(A) Micro-nódulos de manganeso en los poros de la superficie del ladrillo AL1;  
(B) Detalle de los micro-nódulos precipitando a partir de una película orgánica;  
(C) Esférula de calcita adherida a la superficie de un cristal de feldespato potásico;  
(D) Esférula de calcita que asemeja la morfología de un alga en división adherida a otro cristal de feldespato potásico en la muestra de ladrillo histórico Cg1.

La Fig. 4.1-3A muestra estos nódulos precipitados en el ladrillo AL1 debido a la interacción entre el ladrillo y una película orgánica formada por la asociación de algas-líquenes, sobre la cual han actuado agentes reductores y/o mecanismos de oxidación en soluciones acuosas ricas en permanganato potásico de origen antropogénico. Los análisis químicos de las aguas del río Tajo demuestran que éstas han llegado a tener en determinadas épocas concentraciones muy elevadas de algas y manganeso (López-Arce P. et al., 2003a). Los micro-nódulos de manganeso observados en el ladrillo AL1 muestran una estructura reticular compuesta de micro-acículas con geometría esférica, muy similares a las estructuras reticulares obtenidas a partir de bacterias con altas concentraciones de sales en experimentos de laboratorio llevados a cabo por Rivadeneyra M.A. et al., (1999). Esto sugiere que las bacterias han podido interactuar con asociaciones de líquenes-algas en la precipitación de los nódulos de manganeso. A partir de evidencias morfológicas y de procesos secuenciales de formación de biolitos de carbonatos, Rivadeneyra M.A. et al., (1996 y 1998) deducen que dichos biolitos se formaron por la unión progresiva de cuerpos de bacterias calcificados, dando lugar inicialmente a formas porosas y sin estructura; estos biolitos sufren posteriormente re-cristalizaciones internas antes de formar finalmente esferulitas compactas, fibrosas y radiadas. La formación de esférulas calcáreas con una morfología similar a un alga en división (Fig. 4.1-3B), sugiere que los cristales de calcita encontrados en CG1 precipitaron por mecanismos biológicos por interacción entre algas y carbonatos disueltos en la superficie del ladrillo o soluciones acuosas carbonatadas. La asociación frecuente de depósitos orgánicos, como líquenes y bacterias, con huellas de disolución, sugiere que estos organismos intervienen en recristalizaciones orgánicas e inorgánicas. Los líquenes tienen una importante incidencia en la alteración de las capas superficiales, que sufren directamente el ataque químico de los talos Ariño X. et al., (1997). Las disoluciones de minerales por parte de líquenes se han observado tanto en la superficie como en el interior de ladrillos, produciendo huellas de alteración como micro-poros y corrosión de cristales de calcita en contacto con hifas. Lee & Parsons (1999) estudian la meteorización de granitos por líquenes y cuantifican la penetración de las hifas de hongos en feldespatos, micas e interfases a razón de 0.002-0.003 mm/año.

El potasio y el hierro son lixiviados de las biotitas y cloritas y acaban quedando solo restos silicatados que pueden ser redistribuidos en la interfase liquen-ladrillo. Los pozos de corrosión de interfases internas de minerales son atribuidos a la disolución química de los líquenes, este tipo de corrosiones pueden ser iniciados por procesos puramente inorgánicos, pero después dan paso a la entrada de las hifas de los hongos. Los líquenes también pueden proteger a la superficie de los procesos de crioturbación (Prieto et al., 1997; Wierzechos & Ascaso, 1998;). Los más importantes son *Xanthoria parietina*, *Aspicilia cinerea*, *Diploschistes scruposus*, *Pertusaria coccodes* y *Ochrolechia parella*. Por otra parte, Tiano P. et al, (1999) demuestran que la presencia de bacterias ejerce una gran influencia en la disminución de absorción de agua de hasta un 50% en piedra natural debido a la presencia de re-cristalización de calcita; a su vez la porosidad de la piedra se reduce por la existencia de elevadas concentraciones de materia orgánica, que físicamente dificultan el paso del agua.

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS

En este trabajo se han identificado tres zonas prioritarias como fuentes históricas de arcillas para manufacturar los ladrillos del casco antiguo de Toledo: hacia el Este y Oeste de la ciudad, dentro de la llanura aluvial cuaternaria del Tajo, y al Norte de la ciudad, limitando con la cuenca terciaria (Fig. 4.2-1). Los depósitos de terrazas están formados por cantos, gravas, arenas, básicamente cuarcíticas, y limos de litología cuarcítica, con importante proporción de granitos y menor de calizas. Los fondos aluviales están formados por materiales finos, arenas, arcillas y limos. Estas zonas con fácil acceso a Toledo y restos de antiguas tejeras tienen arcillas, están descritas en la documentación histórica y fueron localizadas por trabajo de campo y están al Oeste de la Ciudad de Toledo, en el Convento de San Bernardo (arcillas SB) y al hacia el Este en la Ermita de la Concepción (arcillas EC), ambas están ubicadas en la llanura aluvial, en el margen izquierdo del río Tajo (ribera Sur).

En el margen derecho del río (ribera Norte) se encuentran materiales terciarios miocenos de granulometría gruesa formados principalmente por conglomerados y arenas. Las terrazas aluviales cuaternarias tienen arenas, arcillas y limos. Estas arenas de grano grueso contienen una abundante proporción de arcilla de color rojo intenso. El hecho de que varias de las muestras de ladrillos históricos estudiadas (SEM, CAB, CAH y RFA) mostrasen un aspecto similar, decidió el muestreo en estos puntos (arcillas EB, Estación de autobuses). Las otras arcillas muestreadas corresponden a la «Formación de Arcillas Rojas de La Sagra», localizada en el sector sur de la cuenca del Tajo.

Las arcillas históricas muestreadas en la zona de la Estación de Autobuses y Ribera Norte del Tajo (arcillas EB) corresponden a la «Formación Arenas Gruesas Rojas», que afloran en las proximidades del borde sur de la cuenca, cerca de la ciudad de Toledo. La composición mineralógica global de las arcillas de esta formación, según García Romero E. et al, (1990), indica que esta unidad es muy variable, estando constituida por cuarzo (5-40%), feldespatos (indicios-35%), calcita (0-5%), dolomita (0-70%) y filosilicatos (25-85%), éstos últimos que son los que forman la matriz arcillosa son esmectitas (40-80%), illita (15-45%), paligorskita (indicios-15%) y caolinita (indicios-10%).



## UBICACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ARCILLA EN LAS FORMACIONES GEOLÓGICAS DE TOLEDO

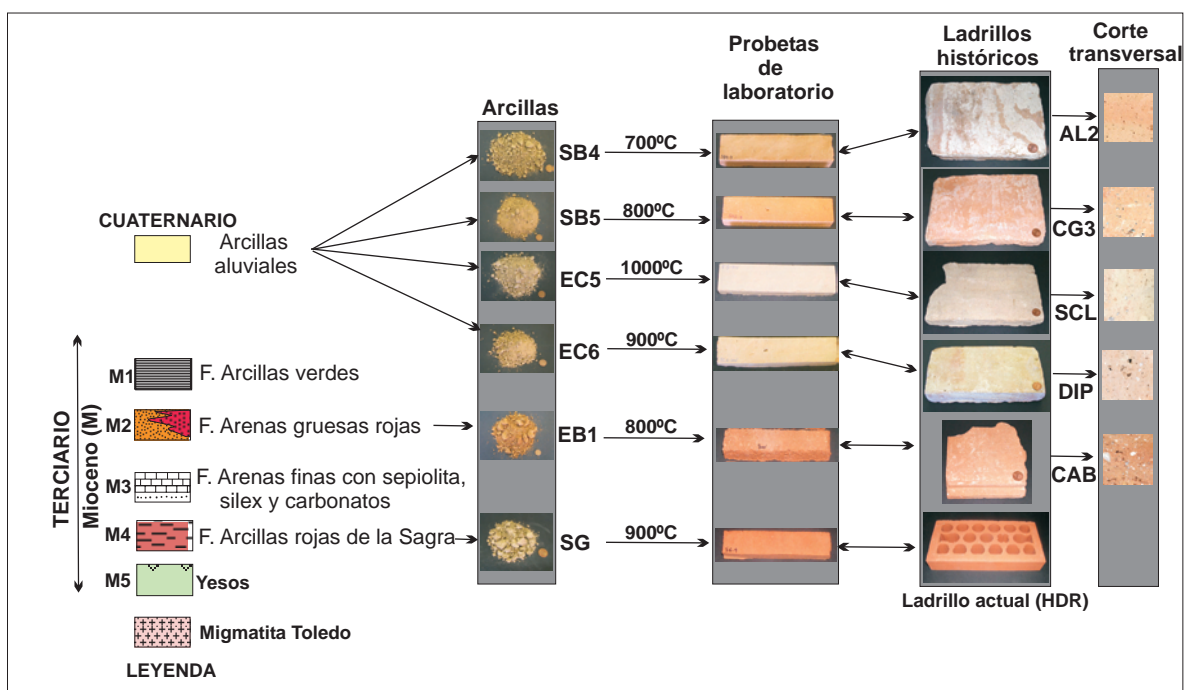
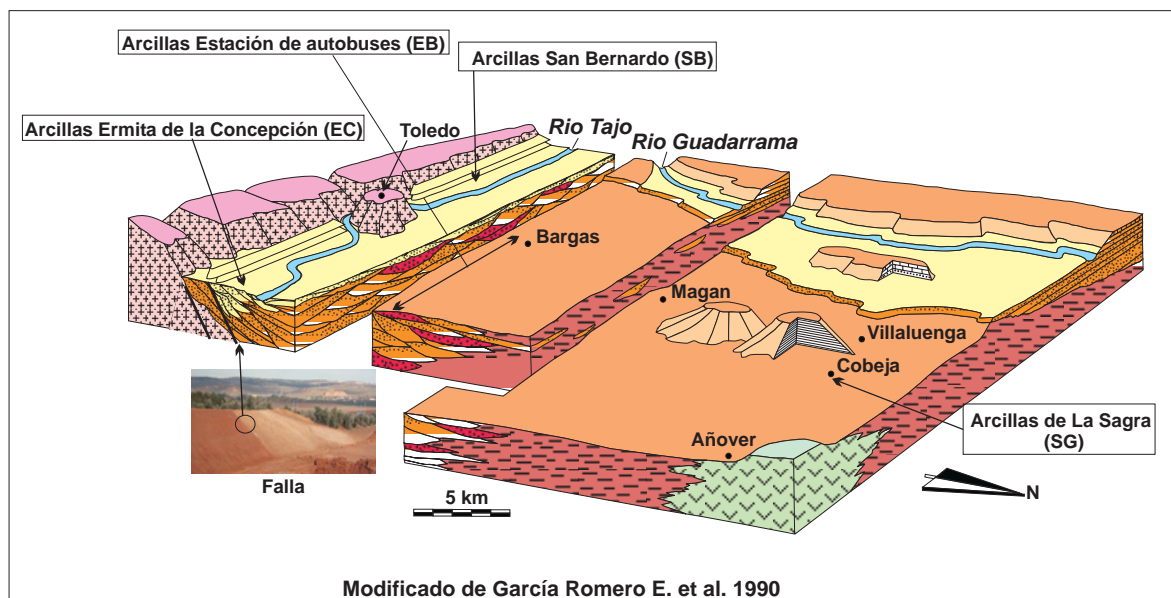


Figura 4.2-1. Ubicación de las muestras de arcilla en las formaciones geológicas de los alrededores de la ciudad de Toledo e imágenes de arcillas, probetas a escala de laboratorio y ladrillos históricos elaborados con las mismas.

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en las seis muestras estudiadas dentro de esta formación, ya que en las muestras de arcilla EB se han obtenido los siguientes porcentajes: cuarzo (5-8%), feldespatos alcalinos (0-16%), feldespatos de tipo plagioclasas (9-23%), calcita (0-9%), dolomita (0-5%) y filosilicatos (55-72%). Los filosilicatos analizados son esmectitas (20-42%), illitas (23-32%) y caolinitas (5-10%). En ninguna de las muestras se ha detectado paligorskita. Los porcentajes obtenidos se encuentran dentro de los rangos detectados por García Romero E. et al. (1990) en todos los casos aproximándose a los valores mínimos. Cabe destacar que la esmectita es el filosilicato dominante.

Los ATD de estas arcillas muestran la característica reacción endotérmica, alrededor de 500°C debida a deshidroxilación de filosilicatos; por ello, cuando son calentadas hasta 1000°C pierden aproximadamente un 1,5% de su peso total, que aunque es un pequeño porcentaje constituye la mayor pérdida producida durante la cocción. Todas las arcillas EB de color original sin cocer rojizo, adquieren una intensa coloración roja en el proceso de cocción. Los ATG son de gran utilidad cuando se emplea un determinado tipo de arcilla para la fabricación de un producto cerámico, ya que, es crucial tener en cuenta las pérdidas de peso durante la cocción y los intervalos de temperatura a los que tienen lugar.

Hacia el Norte de la «Formación Arenas Gruesas Rojas», se pasa lateralmente a la «Formación de Arcillas Rojas de la Sagra», a la que pertenece la arcilla SG, tomada en la cantera de la fábrica HDR en la localidad de Cobeja. En conjunto, esta unidad, se encuentra constituida por una sucesión de lutitas de aspecto masivo, homogéneas, con bio-turbación y tonalidades, mayoritariamente rojizas. Ocasionalmente incluyen intercalaciones de arenas micáceas finas, arcillas arenosas de color gris o niveles de yeso. Estos sedimentos son la base de la industria cerámica de la región de La Sagra. Según García Romero E. et al., (1990) los porcentajes de filosilicatos en la muestra total alcanzan frecuentemente el 90%, frente a los contenidos de cuarzo y feldespatos que raramente alcanzan el 15% del total. En las intercalaciones arenosas los porcentajes de filosilicatos descienden hasta el 40%, aumentando los de cuarzo (10-50%) y feldespatos (5-50%).

Existen algunos indicios de carbonatos en algunos de los niveles más arenosos. La illita es el filosilicatos predominante (40-85%), acompañada de menores cantidades de esmectita (0-45%), caolinita (5-25%), paligorskita (indicios-15%) y clorita (0-15%). Los resultados obtenidos en la arcilla SG analizada en este trabajo muestra una mineralogía que encaja con la de esta formación, con los siguientes porcentajes, cuarzo (6%), feldespatos alcalinos (9%), feldespatos de tipo plagioclasas (10%), calcita (0%), dolomita (0%) y filosilicatos (75%). Los filosilicatos identificados son esmectitas (32%), illitas (35%) y caolinitas (8%). En ninguna de las muestras se ha detectado paligorskita.

Los ATD de estas arcillas muestran la reacción endotérmica de deshidroxilación de filosilicatos, alrededor de 520°C, que produce una pérdida de aproximadamente un 1% del total de la muestra calentada hasta 1000°C. Todas las arcillas SG, cuyo color original sin cocer es gris parduzco, adquieren una coloración roja intensa con el proceso de cocción.

Los análisis de DRX de las arcillas EB y SG muestran grandes similitudes; sus principales diferencias mineralógicas estriban en el mayor contenido en illita en las arcillas SG de la «Formación de Arcillas Rojas de la Sagra», formada según García Romero E. et al., (1988) por procesos diagenéticos que han transformado parte de la esmectita en illita y clorita. A su vez, ambas arcillas muestran grandes diferencias mineralógicas con el resto de las arcillas cuaternarias muestreadas en la llanura aluvial del Tajo, en su ribera Sur, al Oeste de Toledo (arcillas de San Bernardo, SB) y al Este de la ciudad (arcillas de La Ermita de la Concepción, EC), que presentan una gran abundancia de carbonatos (calcita y dolomita).

Los resultados de la composición mineralógica global de las arcillas de San Bernardo (SB) muestran los siguientes porcentajes: cuarzo (8-17%), feldespatos alcalinos (indicios-5%), feldespatos de tipo plagioclasas (indicios-14%), calcita (0-39%), dolomita (0-7%) y filosilicatos (41-66%). Los filosilicatos identificados son esmectitas (0-25%), illitas (20-66%) y caolinitas (0-8%). El 25% de esmectitas analizado sólo se ha detectado en una de las arcillas (SB6), el resto no contienen esmectitas y la caolinita tan solo está presente en las arcillas SB1, SB3 y como indicios en SB4. Por lo que puede considerarse que el filosilicatos predominante es la illita.

Los ATD reflejan dos reacciones endotérmicas predominantes, deshidroxilación de los filosilicatos, alrededor de 500°C, y descomposición de los carbonatos, alrededor de 825°C. Los ATG de estas arcillas indican que la muestra pierde aproximadamente un 1,9% de su peso al ser calentada hasta 1000°C por deshidroxilación de filosilicatos, mientras que por descomposición de carbonatos, pierden aproximadamente otro 1,6% de su peso total. Todas las arcillas SB, con color original marrón, adquieren una coloración salmón con el proceso de cocción.

La mineralogía global de las arcillas de La Ermita de La Concepción (EC) es: cuarzo (5-8%), feldespatos alcalinos (7-29%), plagioclasas (indicios-10%), calcita (0-13%), dolomita (5-10%) y filosilicatos (47-70%). Los filosilicatos identificados son esmectitas (0-48%), illitas (13-50%) y caolinitas (0-13%). Aunque una de las arcillas no contiene esmectitas (EC4), se considera que el filosilicatos predominante es la esmectita, aunque también presentan illita en menor proporción.

Los ATD reflejan la deshidroxilación de filosilicatos con un endotérmico entre 475° - 500°C, y la descomposición de los carbonatos con otro endotérmico con un mínimo entre 800° - 840°C. Los ATG de estas arcillas indican que las muestras pierden un 1,4% de su peso al ser calentadas hasta 1000°C por deshidroxilación de filosilicatos, mientras que por descomposición de carbonatos pierden un 2,4% de su peso total. En este caso la pérdida por descomposición de carbonatos es mayor que en las muestras SB, a pesar de que su contenido en la arcilla es menor. Todas las arcillas EC, cuyo color original es marrón claro, adquieren una tonalidad rosa salmón claro y beige - crema con el proceso de cocción, excepto la muestra EC5 que presenta una coloración roja.

En la Tabla 4.2-1 se comparan los resultados del análisis mineralógico (media aritmética obtenida a partir de todas las muestras) y de los ATD-TG de todas las arcillas estudiadas.

**Tabla 4.2-1.** Composición mineralógica (DRX), pérdida de peso (%) (TG) y coloración tras cocción (ATD) de las muestras de arcilla.

Arcilla	TG pérdida peso (%)		ATD Color cocción	Composición Mineralógica (%)								
	DHX DCB	Total		global					arcilla			
				Q	Fto	Plag	Cal	Dol	Filo	Esm	Ill	Caol
SB	$\frac{1,9}{1,6}$	3,7	salmón	13	4	5	23	4	52	4	45	3
EC	$\frac{1,4}{2,4}$	4,6	beige	6	17	3	9	7	58	26	24	8
EB	$\frac{1,5}{-}$	3,4	rojo	7	6	17	2	2	67	32	28	7
SG	$\frac{1}{-}$	1,7	rojo	6	9	10	0	0	75	32	35	8

Q= cuarzo, Fto= feldespatos alcalinos; Plag= plagioclasas, Cal= calcita; Dol= dolomita; Filo= filosilicatos; Esm= esmectitas; Ill= illitas; Caol= caolinitas; DHX= deshidroxilaciones; DCB= decarbonataciones.

Se observa una variación en la proporción de las fases minerales de Oeste (arcillas SB) a Este (arcillas EC), y de Sur (arcillas históricas EC y EB) a Norte (arcilla SG). Dentro de la llanura aluvial cuaternaria existen cambios composicionales desde el Oeste de la ciudad de Toledo hacia el Este; consisten en un aumento en la proporción de feldespatos alcalinos, dolomitas, esmectitas y caolinitas, y una disminución en la proporción de cuarzo, plagioclasas, calcita e illita. Desde este punto al Este de la ciudad en la ribera Sur del Tajo (arcillas EC), pasando por las arcillas de la «Formación Arenas Gruesas Rojas», en la ribera Norte del Tajo donde se sitúan las arcillas EB hasta la «Formación de Arcillas Rojas de la Sagra» en la que se ubica la arcilla SG, se observa un aumento, desde Sur hacia Norte, en la proporción de plagioclasas y en illitas, y una disminución en la proporción de feldespatos alcalinos, calcita, dolomita y esmectitas, manteniéndose unas proporciones similares de cuarzo y caolinitas.

Los análisis químicos de FRX (Tabla 4.2-2), son muy similares en las arcillas SB4 y SB5, con elevados porcentajes en SiO<sub>2</sub> (47-51%) y en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13-17%), siendo los más elevados de todas las arcillas estudiadas, excepto la arcilla SG que presenta un porcentaje de SiO<sub>2</sub> (52%) muy similar y algo mayor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (19%). Los contenidos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4-5%), K<sub>2</sub>O (3-4%) y MgO (3%) son bastante menores, aunque también se encuentran entre los más altos en comparación con las otras arcillas analizadas, a excepción de la arcilla de la Sagra (SG) que presenta los mayores porcentajes de

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  (7%),  $\text{K}_2\text{O}$  (4%) y  $\text{MgO}$  (6%). En las arcillas SB4 y SB5 los porcentajes de  $\text{CaO}$  son también de los más elevados, aunque menores que los de la Ermita de La Concepción (EC5 y EC6). En cambio la arcilla SG presenta los porcentajes más bajos de  $\text{CaO}$ . Las arcillas de La Concepción, de composiciones similares entre ellas, tienen los contenidos más bajos de  $\text{SiO}_2$  (37-45%) y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10-11%), y sus porcentajes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (2-3%),  $\text{K}_2\text{O}$  (2%) y  $\text{MgO}$  (2-3%) se encuentran también entre los más bajos. La arcilla EB1 presenta contenidos de  $\text{SiO}_2$  muy similares a los de la arcilla SG, aunque los porcentajes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son menores (12%), al igual que los de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3%),  $\text{K}_2\text{O}$  (3%) y  $\text{MgO}$  (2%). Los porcentajes de  $\text{CaO}$  (7%) son algo mayores que los de SG, aunque menores que en el resto de las muestras. La siguiente tabla recoge todos los análisis de FRX obtenidos en las muestras de arcillas.

**Tabla 4.2-2.** Análisis químicos obtenidos por FRX en las muestras de arcillas.

Muestra	Concentración (%)					
	SB4	SB5	EB1	EC5	EC6	SG
$\text{SiO}_2$	47,006	51,766	51,710	37,277	44,529	51,584
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,222	16,654	12,216	9,723	10,520	18,971
$\text{Na}_2\text{O}$	0,538	0,504	0,596	0,344	0,501	0,786
$\text{MgO}$	2,667	2,906	1,721	2,39	2,590	5,704
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,143	5,233	2,843	2,474	2,768	6,639
$\text{K}_2\text{O}$	3,205	3,537	3,401	2,039	2,446	4,023
$\text{CaO}$	11,611	10,089	6,877	18,854	13,885	1,132
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,332	0,363	0,265	0,140	0,168	0,260
$\text{SO}_3$	0,186	0,198	0,118	0,139	0,202	0,130
$\text{TiO}_2$	0,539	0,651	0,443	0,495	0,517	0,823
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,027	0,024	-	0,015	0,021	-
$\text{MnO}$	0,066	0,077	0,037	0,035	0,038	0,104
$\text{ZnO}$	0,009	0,014	0,027	-	-	-
$\text{Rb}_2\text{O}$	0,017	0,019	0,015	0,011	0,012	0,025
$\text{SrO}$	0,033	0,035	0,027	0,049	0,044	0,014
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0,003	0,004	0,004	0,005	0,003	0,005
$\text{ZrO}_2$	0,024	0,021	0,032	0,043	0,071	0,021
$\text{BaO}$	0,043	0,049	0,054	0,043	0,041	0,049
$\text{Cl}$	0,064	0,025	0,026	0,054	0,097	0,037
$\text{CO}_2$	16,260	7,780	19,610	25,86	21,530	9,610

La composición química de arcillas para materiales cerámicos de construcción es importante porque la presencia de elevadas concentraciones de determinados elementos pueden provocar eflorescencias a partir de  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{Cl}$  y  $\text{NO}_3$ , y en otras mas raras pueden intervenir, hidróxidos, silicatos y diversos compuestos de aluminio, hierro, vanadio, molibdeno, cromo, níquel, manganeso y



cobre (García Verduch A.& Sanz Solana V.,1999), o emisiones de gases contaminantes (F, Cl, SO<sub>2</sub>, B, NO<sub>x</sub>) durante la cocción, que dependen de la concentración de estos elementos en la materia prima (filosilicatos, pirita, yeso, halita, apatito, carbonatos), de la temperatura y permanencia de cocción, y del tipo de fuel y horno utilizado (González I. et al., 1998). Los análisis químicos de arcillas proporcionan una información adicional sobre algunas patologías de fabricación, y permiten llevar un control de las emisiones contaminantes que producen las fábricas.

Los porcentajes de SO<sub>3</sub> son mayores en las muestras de ladrillos que en las arcillas, en las cuales oscila entre 0,1% y 0,2%, mientras que en los ladrillos varía entre 0,1% y 0,7%. La proporción de Cl es similar en ambos (0,025%-0,097%), excepto en los ladrillos históricos CG1, CG2, COR y RFA, que presentan porcentajes por encima del 0,3% posiblemente debido a la gran abundancia de precipitaciones de cloruro sódico.

Se han realizado ensayos tecnológicos con las arcillas seleccionadas para la fabricación de probetas experimentales, muestras de San Bernardo (SB4 y SB5), de la Estación de autobuses (EB1), de la Ermita de la Concepción (EC5 y EC6) y en la arcilla comercial de La Sagra (SG).

Se han obtenido los límites líquidos y plásticos de estas arcillas para determinar sus índices de plasticidad.

**Tabla 4.2-2.** Índices de plasticidad de las muestras de arcilla

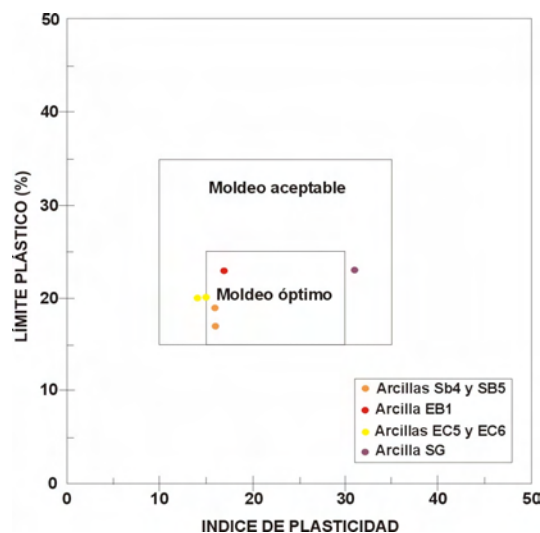
Muestra	Límites de Atterberg		
	Límite Líquido (%)	Límite plástico (%)	Índice de plasticidad (%)
SB4	35	19	16
SB5	30	17	16
EB1	40	23	17
EC5	35	20	15
EC6	34	20	14
SG	54	23	31

Las arcillas de la Ermita de la Concepción EC5 y EC6 tienen el menor índice de plasticidad (14% y 15%). Las arcillas SB4 y SB5 tienen índices ligeramente superiores (16%), y la muestra EB1 (17%), mientras que la arcilla comercial de la Sagra presenta un índice mucho más elevado (31%). El incremento en el índice de plasticidad es debido al mayor contenido en esmectitas (Strazzera B. et al., 1997), y su reducción se

debe al aumento en el contenido de cuarzos, feldespatos y carbonatos. Las arcillas EC5 y EC6 presentan abundantes esmectitas en su composición, pero contienen una significativa proporción de carbonatos que rebaja su índice de plasticidad. Las arcillas EB1 apenas contienen carbonatos, pero su elevado porcentaje de cuarzo y feldespato de grano grueso reduce este índice.

Se han representado los límites plásticos y los índices de plasticidad en un diagrama modificado de Bain y Highley (1966) (Fig. 4.2-2), que indica las condiciones de moldeo de arcillas. Las arcillas con un índice de plasticidad comprendido entre 15-30% y un límite plástico entre 15-25%, se considera que tienen unas propiedades óptimas de moldeo; con un índice de plasticidad comprendido entre 10-35% y un límite plástico entre 15-35% se considera que las propiedades de moldeo son aceptables.

Las arcillas SB4 y SB5 se proyectan dentro del rango correspondiente a un moldeo óptimo, al igual que la arcilla de la Estación de autobuses EB1. La arcilla de la Ermita EC5, está en el límite entre el moldeo óptimo y aceptable, y la EC6 tiene un moldeo aceptable. Por último, la arcilla SG, aunque está próxima a unas condiciones de moldeo óptimo cae dentro del rango de un moldeo aceptable. Todas las arcillas seleccionadas para la fabricación de probetas de laboratorio tienen la suficiente plasticidad para su correcta elaboración.



**Figura 4.2-2.** Propiedades plásticas de las arcillas históricas de San Bernardo (SB4 y SB5), Estación de autobuses (EB1), Ermita de la Concepción (EC5 y EC6) y de la arcilla comercial de La Sagra (SG). Gráfico de propiedades de moldeo modificado de Bain y Highley (1966)

#### **4.3. CANTERAS DE PROCEDENCIA Y SELECCIÓN DE MATERIAS PRIMAS**

La localización de antiguas canteras de procedencia de ladrillos de edificios históricos de Toledo es difícil porque la arcilla ha sufrido transformaciones de cocción y alteraciones posteriores; además las canteras están enmascaradas o cubiertas por vegetación, bajo campos de cultivo o modernas infraestructuras. Sin embargo, aunque no se localicen las canteras exactas sí se puede determinar a qué formación geológica pertenece la arcilla. La localización de canteras de materiales de edificios antiguos, es más fácil que para los monumentos y edificaciones del presente siglo, debido a que los materiales y las canteras del patrimonio histórico monumental de hace más de un siglo estaban limitados a su proximidad con la obra, lo que produce una regionalización de suministros de materiales de construcción muy estrechamente relacionados con la geología local (Fort R., 1990). En obras de gran importancia, y para las zonas más nobles de los edificios o para su decoración, el material podía ser traído de otros países o regiones. La localización de las canteras originales permite establecer el grado de degradación de estos materiales y conocer su evolución con el paso del tiempo, permitiendo diseñar ensayos que en el monumento no podrían realizarse debido a la imposibilidad de la toma de muestras sin dañar la obra artística (Fort R. 1990; Galán et al. 1999), aunque esto no sustituye al muestreo directo en el monumento, ya que su caracterización permite determinar el grado de deterioro y propiedades del material. Cuando se restaura el Patrimonio arquitectónico y se plantean reproducciones de materiales muy degradados, es imprescindible utilizar sustitutos muy similares, desde el punto de vista petro-físico y geo-químico, para evitar incompatibilidades de materiales y consecuentemente una aceleración de la degradación del monumento. Todo esto obliga a localizar canteras de arcilla originales, o de afloramientos pertenecientes a la misma formación geológica, o de otras con características similares, o incluso a la elaboración de mezclas de arcillas con las que se obtenga un producto cerámico similar.

La localización de canteras de procedencia de los materiales de un edificio histórico es mucho más compleja en materiales cerámicos que para piedra natural. La correlación entre la arcilla y el ladrillo se complica por los cambios físico químicos del producto cerámico antes y después de su elaboración. Las características mineralógicas, geoquímicas y petrofísicas de los materiales cerámicos se modifican durante el proceso de cocción, adquiriendo propiedades muy diferentes en función de la temperatura máxima alcanzada en el horno. Posteriormente, el producto cerámico colocado en el edificio, sufre alteraciones por empobrecimiento o enriquecimiento en la concentración de determinados elementos químicos, por contaminación ambiental o por disolución del mortero que lo recubre, con formación de costras de alteración. Las propiedades petrofísicas también pueden variar; normalmente la porosidad y la capacidad hídrica aumentan, aunque también pueden disminuir debido a procesos de cementación del sistema poroso y la resistencia mecánica disminuye.

Por estos motivos las correlaciones entre las arcillas de procedencia y los ladrillos no pueden realizarse con precisión y fiabilidad. No obstante, existen estudios de localización de materia prima de cerámicas arqueológicas basados en la correlación de determinados elementos traza (Ti, Cr, Ni, V, Ba, Rb, Y, Nb, La, Zr son adecuados para discriminar entre diferentes fuentes (Mommsem et al., 1988; Fabbri & Maldera, 1989), mediante FRX o análisis de activación de neutrones (Balla M. et al., 1990; Carrot F. et al., 1993; Adan-Bayewitz D. et al., 1999; Meloni S. et al., 2000; Pillay A.E. et al., 2000; Moropoulou A. et al., 2002b Glascock M.D. & Neff H., 2003; Schwedt A. et al., 2004).

En este estudio la correlación entre el ladrillo y su materia prima se realiza mediante elementos traza por FRX y minerales pesados en los ladrillos y arcillas de procedencia.

Los ladrillos históricos AL2, CG1, CG2 y CG3 tienen porcentajes de Y, Zn y Ba muy similares a los analizados en las muestras de arcilla SB4 y SB5. Los ladrillos romanos RFA, CAB y CAH presentan concentraciones muy parecidas de Zr y Sr como en las arcillas EB1, y en las muestras CDO, COR, AL1, AL3 y FAT se observa que la

proporción de Cr, Zn y Sr se corresponden con la de las arcillas de la Ermita de la Concepción (EC5 y EC6).

Hay algunos elementos traza que no están presentes en las muestras de arcilla y que se han detectado únicamente en los ladrillos históricos, como el Cu (en muestras AL2 y AL3), y el Co (en AL1). El Th, Ga y Nb tampoco se encuentran en las arcillas, pero sí en algunas muestras de ladrillo. La muestra de ladrillo AL3 es la única que no contiene ninguno de estos tres elementos traza.

El Ce es un elemento que ha servido de correlación para determinar la procedencia de cerámicas arqueológicas en otros estudios basados en AAN (Munita et al., 2004), pero en las muestras de ladrillos y arcillas analizadas por FRX en este trabajo, la correlación basada en este elemento no encaja, ya que sólo está presente en la arcilla SB5, y las únicas muestras de ladrillos que no contienen Ce son AL2, AL3, CG2 y CG3, en los que encaja el resto de correlaciones realizadas por DRX y ATD.

La técnica más precisa para los análisis de minerales accesorios es la ME, ya que combina la microscopía con el análisis químico puntual dando lugar, en algunos casos, a la identificación precisa de pequeños granos minerales contenidos en la matriz del ladrillo y que pueden ser aplicados para determinar su procedencia (Freestone IC. 1982).

Peacock D.P.S. (1984) analizó minerales pesados de cerámicas arqueológicas, para determinar la formación geológica de la arcilla de procedencia, separando minerales con líquidos densos (bromoformo) para estudiarlos en el MO. En este trabajo la extracción de minerales accesorios se ha realizado mediante molienda y tamizado, y posterior selección bajo lupa binocular. Se barajó la idea de utilizar bromoformo para conseguir una mejor separación de minerales pesados tanto en las arcillas como en los ladrillos históricos, pero la alta toxicidad del bromoformo desaconsejó su utilización y se prefirió una separación mecánica manual.

Los estudios de granos minerales bajo MO son lentos y no permiten precisar algunas especies de feldespatos, piroxenos, ilmenorutilos, granates, etc. Mucho más efectivo, rápido y preciso es su estudio en la ME, que además permite calcular una fórmula

mineralógica muy exacta para cada grano. Muchos de estos minerales accesorios son anhidros y/o refractarios y por eso, sufren escasas transformaciones durante la cocción y posteriormente durante la alteración del ladrillo. Los podríamos definir como resistatos y son los más útiles para establecer correlaciones genéticas, sobre todo los minerales más raros o escasos. Sin embargo, los resistatos comunes, los feldespatos o los minerales hidroxilados illita o goetita, que se transforman en la cocción, son menos interesantes para estos estudios genéticos.

En las arcillas históricas se ha detectado más goetita e ilmenita que en los ladrillos históricos, en los que aparece hematites y pseudorutilo, ausentes en las muestras de arcilla. La cocción deshidrata la goethita en la pasta cerámica formando hematites (Goss C.J., 1987) en el ladrillo cocido; la ilmenita también se puede alterar en un estadio posterior, dando lugar en este caso a la formación de pseudorutilo y hematites (Deer, Howie & Zussman, 1992). El rutilo presente sólo en las muestras de arcilla se ha podido transformar en pseudorutilo durante la cocción del ladrillo.

La Tabla 4.3-1 establece la correlación entre minerales accesorios de arcillas y ladrillos históricos. La muestra DIP contiene cordierita, granate y hematites (ver también Tablas 3.3-1 y 3.3-2), lo que concuerda con los minerales accesorios de la arcilla de la Ermita de la Concepción EC6, que es la única en la que se ha detectado cordierita.

Esta determinación se corrobora con la similitud que existe en la composición mineralógica global de los análisis de DRX realizados tanto en la arcilla como en el ladrillo, es decir, a partir de una arcilla illítico-calcárea, aunque también con una importante cantidad de esmectitas, se forma gehlenita y diopsido, a partir de la calcita y dolomita presentes y de su reacción con los silicatos durante la cocción, como además se demuestra en la caracterización de las probetas elaboradas con esta arcilla y cocidas hasta 1000°C (capítulo 3.4-probetas de arcilla EC6), además el color beige – rosa salmón que adquieren estas arcillas al cocer es también muy similar a la de la muestra DIP. La muestra SEM contiene fluorapatito, granate e ilmenita, asimismo, estos minerales también están en la muestra de arcilla de la Estación de autobuses EB2.



En la muestra CDO como mineral accesorio, sólo se ha detectado granate, por esta razón no puede correlacionarse con fiabilidad, pero por la presencia de gehlenita y diopsido en el ladrillo, determinados mediante DRX, y por su coloración beige-crema si que puede hacerse una aproximación de correlación baja con todas las arcillas de la Ermita de la Concepción que contienen granate y adquieren una coloración beige rosa salmón post-cocción (arcillas EC6).

La muestra FAT tiene cordierita, goetita y granate, y aunque no se ha detectado goetita en la única arcilla que contiene cordierita que se puede correlacionar medianamente también con la arcilla EC6.

La muestra CG2 contiene hematites y granate, y las muestras de arcilla con granate y goetita o ilmenita (estas dos últimas fases se pueden transformar en hematites durante la cocción del ladrillo) son EC2, EC5 y EB4, pero su coloración y composición mineralógica no coinciden. La presencia de hematites en CG2, que también se desarrolla durante la cocción de la arcilla SB4 y el color naranja salmón que adquiere la misma sugiere que ésta puede ser la materia prima de este ladrillo histórico.

En las muestras de ladrillos históricos CG1, CG3, COR y SCL no se han detectado minerales accesorios característicos, por lo que mediante este método no pueden correlacionarse con las arcillas históricas, aunque si se pueden buscar similitudes a partir de la mineralogía global y de la coloración que adquieren las arcillas al cocer. Estas características se pueden usar para correlacionar los ladrillos COR y SCL con las arcillas de la Ermita de la Concepción (EC6 y EC5, respectivamente), y los ladrillos CG1 y CG3 con las arcillas de San Bernardo (SB5 y SB3).

La muestra AL3 presenta ilmenita, cordierita, granate y sillimanita como minerales accesorios característicos, que no se han detectado conjuntamente en ninguna de las muestras de arcilla, por lo que no se puede establecer una correlación precisa, pero sí se puede aproximar su procedencia a las arcillas EC6 y EC2, aunque en ninguna de estas se ha detectado sillimanita.

En la muestra AL2 sucede lo mismo que en el ladrillo CDO en el que sólo se ha detectado granate como mineral accesorio, por lo que tampoco puede correlacionarse

con fiabilidad, pero por la presencia de gehlenita y diopsido, y de su coloración salmón sí que puede darse una aproximación de correlación baja con todas las arcillas de San Bernardo que contienen granate y dan una coloración salmón post-cocción (arcillas SB4 y SB1).

La muestra AL1 se puede correlacionar con la arcilla EC5, ya que esta contiene granate y rutilo, y el ladrillo AL1 presenta pseudorutilo y granate. Además de la mineralogía global, el color beige y rosa salmón claro que adquiere la arcilla EC5 con la cocción, coincide con la muestra AL1.

La muestra RFA contiene goethita y granate al igual que la muestra EB4, y además, la composición de la mineralogía global del ladrillo y el color rojo intenso que adquiere esta arcilla al cocer hacen que la muestra de ladrillo y arcilla tengan una buena correlación.

El ladrillo CAB contiene pseudorutilo y fluorapatito, y este último mineral también está presente en la muestra de arcilla EB2; lo que no concuerda es que esta arcilla también contiene granate e ilmenita, minerales que no se han detectado en la muestra CAB. Aunque no se puedan correlacionar con precisión, el hecho de que coincidan la mineralogía global del ladrillo y el color rojo intenso de la arcilla EB2 cocida indica que es probable que el ladrillo proceda de esta arcilla. La muestra de ladrillo CAH presenta pseudorutilo, granate y circón como minerales accesorios, lo que aumenta mucho las probabilidades de que este ladrillo proceda de la arcilla EB1, que también contiene estos minerales, con la excepción del pseudorutilo.

Los análisis de ME han sido por tanto de gran utilidad para correlacionar muestras de ladrillos históricos con sus arcillas de procedencia, aunque es necesario realizar estudios complementarios por FRX, DRX, y tener en cuenta el color que adquieren las arcillas en la cocción.

**Tabla 4.3-1.** Correlación de minerales accesorios presentes en arcillas y ladrillos históricos, analizados mediante microsonda electrónica.

Mineralogía		Muestras de arcilla	Correlación entre ladrillos y arcillas históricas														
			X= baja correlación; XX= media correlación; XXX= alta correlación														
Kfs / FlAp / Pl / Grt / Bt		San Bernardo	SB6														
Kfs / Bt			SB5					X		X							
Kfs / Ms / Pl / Grt / Cal / Bt			SB4						X					X			
Cal			SB3					X		X							
.....			SB2														
Cal / Kfs / Grt / Chl			SB1											X			
Grt/ Kfs/ Ms/ Bt		Est. Buses	EB6														
Pl / Ms			EB5														
Grt / Grt			EB4												XXX		
Grt			EB3														
Grt/ Ilm / FlAp / Kfs/ Ms/ Bt			EB2													X	
Grt / Grt / Zrn / Kfs / Bt			EB1		XXX										X	X	XXX
Grt / Crd / Chl / Kfs/ Ms/ Bt		Erm. Concepci	EC6	XXX		X	XX			X		X					
Grt /Rt / Grt / Kfs / Ms / Bt			EC5								X			XX			
Grt / Rt / Kfs / Ms / Bt / Chl/ Cal			EC4														
Kfs / Ms / Bt / Rt / pirofanita			EC3														
Ms / Bt / Ilm / Grt / Chl / Kfs/ Grt			EC2									X					
Kfs / Ms / Bt			EC1								X	X					
LEYENDA			LADRILLOS	DIP	SEM	CDO	FAT	CG3	CG2	CG1	COR	SCL	AL3	AL2	AL1	RFA	CAB
Kfs: feldespato K Ms: Moscovita Bt: Biotita Ilm: ilmenita Crd: Cordierita Zrn: circón Dol: dolomita Cal: calcita Sil: Silimanita	Gt: Goetita Chl: Clorita Grt: granate Rt: Rutilo FlAp: Fluorapatito Pl: plagioclasa Hem: hematites PsRt: Pseudo rutilo	Mineralogía	Crd / Bt / Dol / Grt / Ms / Hem	Ilm / FlAp / Grt / Kfs / Pl / Bt	Grt / Kfs / Ms	Crd / Bt / Dol /Grt / Kfs / Grt / Rt	Kfs / Ms	Bt / Kfs / Hem / Chl / Ms / Grt	Bt / Ms / Kfs / Pl	Kfs / Pl / Bt / Ms	Kfs	Ilm / Crd / Kfs / Grt / Ms /Sil	Kfs / Grt	PsRt / Ms / Bt / Kfs / Grt / Hem	Ms / Kfs / Grt / Gtr	PsRt / Ms / Kfs/ FlAp / Bt	PsRt / Grt / Ms / Kfs / Pl / Zrn/ Hem / Rt

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

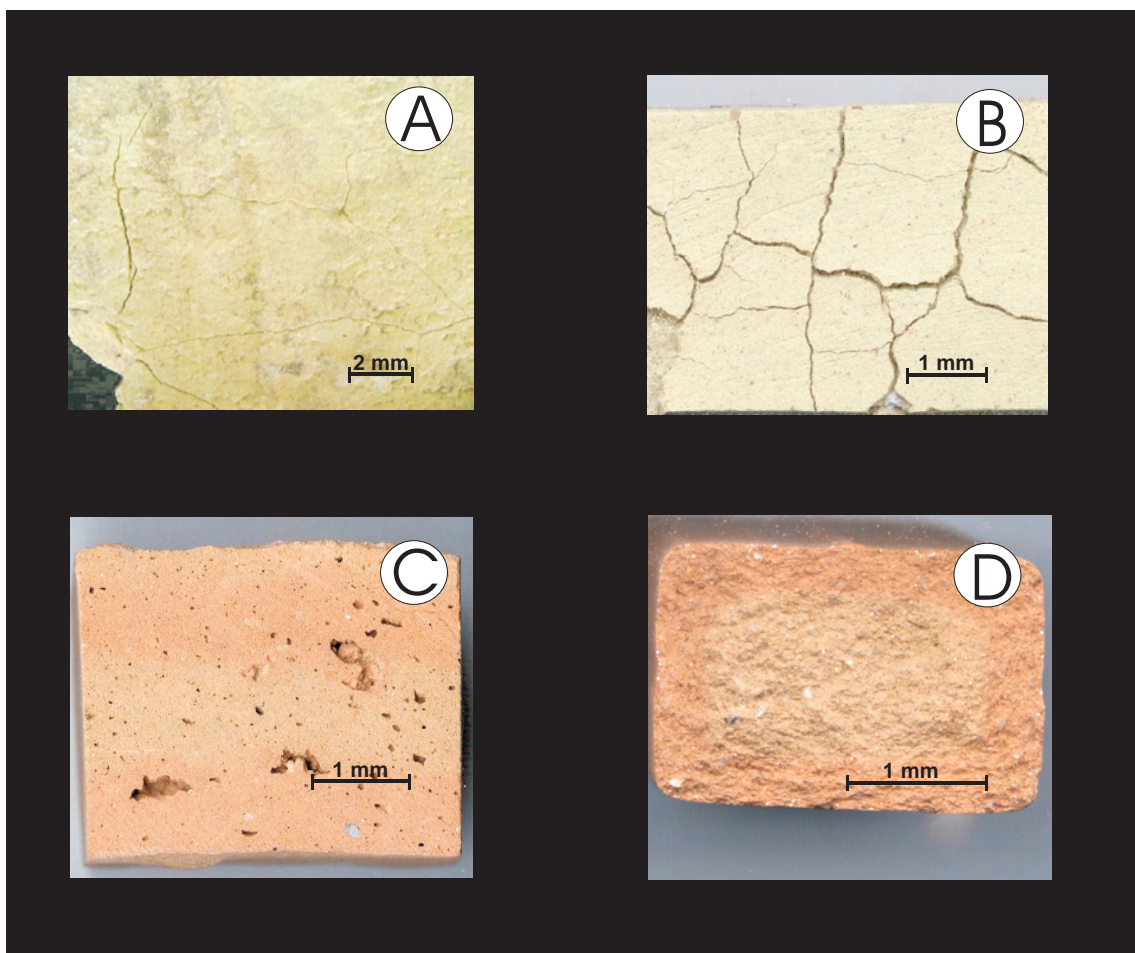
#### **4.4. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PROBETAS**

La fabricación y caracterización de probetas a escala de laboratorio elaboradas con arcillas históricas y arcillas comerciales actuales cocidas a diferentes temperaturas, tanto por métodos de elaboración mecanizados actuales, pero a escala semi-industrial, como por métodos manuales tradicionales, ha servido por un lado, para conocer las propiedades tecnológicas que tenían los ladrillos históricos originalmente y como han variado con el paso del tiempo, para poder establecer así el grado de deterioro de estos ladrillos, cuando las propiedades físicas, hídricas y mecánicas de éstos se comparan con las de las probetas elaboradas manualmente; y por otro, para comparar estas mismas propiedades y establecer así diferencias entre la metodología tradicional manual y metodología moderna por extrusión.

Otro de los objetivos de la fabricación de probetas con distintos tipos de arcilla ha sido ampliar el conocimiento sobre los productos cerámicos que se pueden obtener a partir de diversas composiciones mineralógicas de la materia prima. Esto permite hacer una buena elección del tipo de arcilla en tareas de restauración de edificios históricos de ladrillo para fabricar ladrillos de sustitución que sean composicionalmente compatibles con sus adyacentes de la construcción.

El estudio de las probetas experimentales de arcillas históricas, cocidas a diferentes temperaturas, aporta un conocimiento de conjunto que permite estudiar los ladrillos y las arcillas históricas. Las transformaciones mineralógicas y petrofísicas de la materia durante la cocción, y por alteración en el edificio, dificultan la identificación de la arcilla original. Sin embargo, un estudio detallado de la composición y propiedades físicas del ladrillo histórico, dentro de este marco de conocimiento, permite saber que tipo de arcilla y agregado es el más adecuado para elaborar un producto cerámico y a que temperatura debe ser cocido para lograr que sea lo más parecido posible, y por tanto compatible con aquel que se necesita duplicar para sustituir o restaurar los que estén muy deteriorados en la fachada del edificio en rehabilitación.

## SIMILITUDES VISUALES ENTRE LADRILLOS HISTÓRICOS Y PROBETAS FABRICADAS CON ARCILLAS HISTÓRICAS



**Figura 4.4- 1.** (A) Superficie del ladrillo histórico SCL en la cual se observan agrietamientos; (B) Probeta elaborada con la arcilla histórica EC5 cocida a 800°C ; (C) Corte transversal del ladrillo histórico AI2 cuyo interior está menos cocido ; (D) Corte transversal de la probeta fabricada con la arcilla histórica Sb4.

Entre las arcillas históricas seleccionadas para fabricar las probetas a escala de laboratorio se pueden distinguir tres grandes grupos en función del color obtenido después de la cocción:

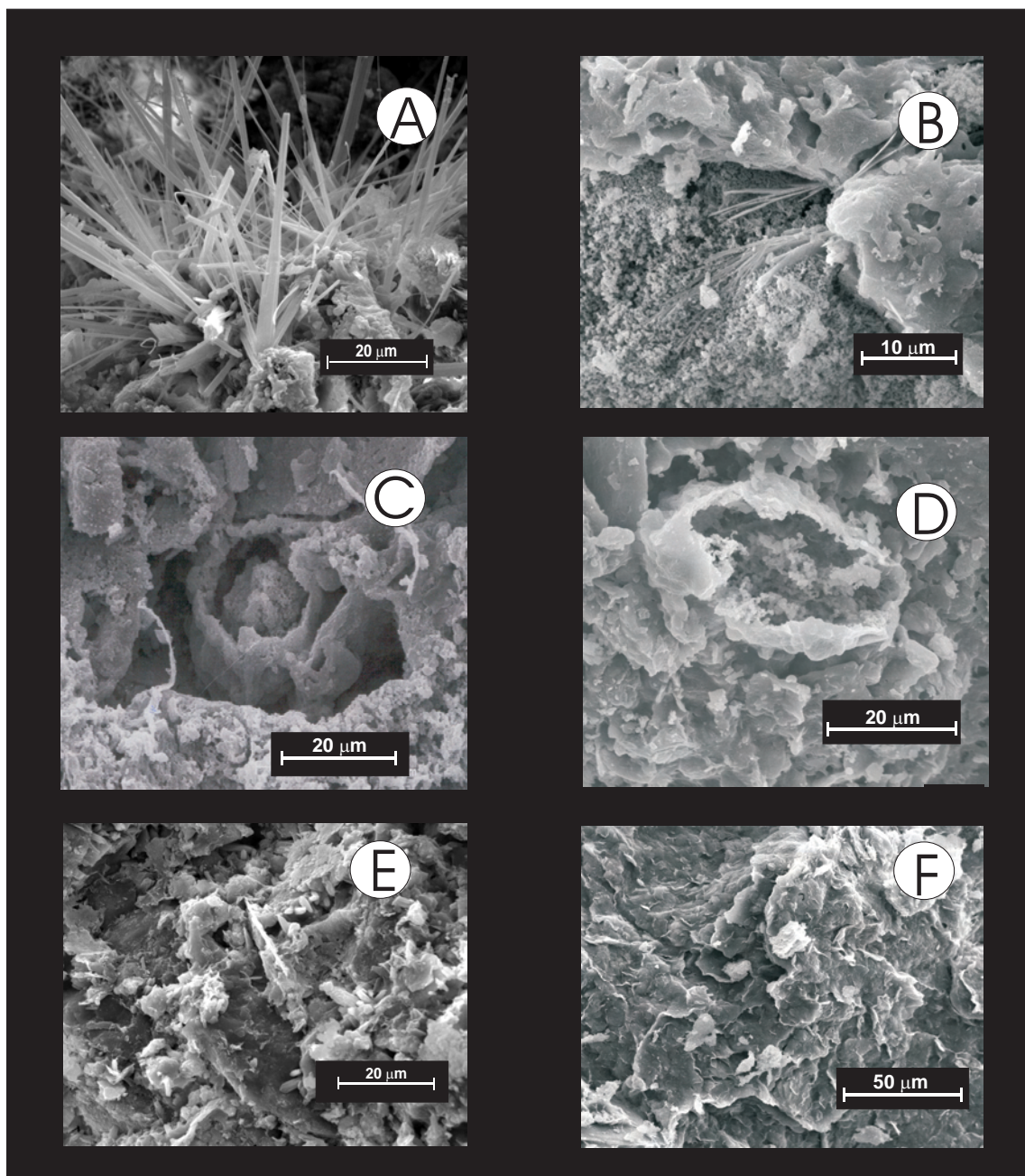
(i) probetas de arcilla cocida de coloración naranja salmón, arcillas SB4 y SB5, que adquieren una tonalidad más oscura a 800°C, y a partir de esta temperatura los colores se aclaran hasta la temperatura de 1000°C, pasando así de un tono marrón claro a 700°C, naranja y rojo anaranjado a 800°C, marrón claro y naranja salmón oscuro a 900°C y naranja salmón claro a 1000°C (Fig. 3.4-1 y 3.4-3). Las muestras de ladrillos históricos con estas coloraciones naranja salmón que en general se aclaran con el aumento de temperatura de cocción, son CG3, CAG1 y AL2. Las probetas de arcilla SB4 exhiben para todas las temperaturas de cocción, una banda interna de color marrón claro que se identifica como ligero corazón negro, aparentemente parece estar menos cocida. La muestra de ladrillo histórico AL2 también tiene esta banda característica (Fig. 4.4-1A) ;

(ii) probetas de arcilla cocida de coloración roja, arcilla EB1, cuyo color se intensifica con la temperatura de cocción, pasando del marrón a 700°C, rojo anaranjado a 800° y 900°C y granate rojizo a 1000°C (Fig. 3.4-5). Las muestras de ladrillos históricos RFA, CAH y CAB presentan estas coloraciones naranjas y granates que se intensifican con el aumento de temperatura de cocción.

(iii) probetas de arcilla cocida de coloración blanca, arcillas EC5 y EC6, cuyo color se intensifica ligeramente desde 700° a 800°C, pasando de rosa salmón claro a rosa salmón oscuro en el caso de EC6, y de rosa salmón muy claro a rosa salmón claro en EC5, y aclarándose progresivamente a partir de 800°C hasta 1000°C, pasando así de beige – rosa salmón claro a 900°C a blanco-beige a 1000°C en EC5, y de rosa salmón claro a beige en EC6 (Fig. 3.4-7 y 3.4-9). Las muestras de ladrillos históricos con estas coloraciones, que en general se aclaran con el aumento de temperatura de cocción, son SEM, CDO, COR, SCL, CG2, DIP, AL1, FAT y AL3. Las probetas fabricadas con la arcilla EC5 cocidas a 800° y 900°C, con una materia prima rica en carbonatos y esmectitas, muestran agrietamientos post-cocción. La muestra de ladrillo SCL es similar en aspecto y color, y también presenta estos agrietamientos (Fig. 4.4-1A y B).



## SIMILITUDES MICROSCÓPICAS ENTRE LADRILLOS HISTÓRICOS Y PROBETAS DE ARCILLAS HISTÓRICAS



**Figura 4.4- 2. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido**

(A) Mineralizaciones de wollastonita en el ladrillo histórico CDO; (B) Wollastonita en probeta de arcilla SB4 cocida a 1000°C; (C) grano mineral reventado por la alta temperatura de cocción en ladrillo CG1; (D) Grano de calcita reventado relleno de CaO (producto de descomposición de calcita) en probeta SB5 a 900°C; (E) Matriz del ladrillo histórico CG; (F) Matriz de composición esméctica en probeta EB1 cocida a 800°C.

Las probetas fabricadas con la arcilla actual de la Sagra, probetas SG, tienen una coloración similar a la arcilla EB1, que también adquieren tonalidades rojas, que se intensifican con la temperatura de cocción, pasando de marrón a 700°C, a marrón rojizo a 800°C, rojo anaranjado a 900° y rojizo a granate intenso a 1000°C.

El principal cambio de color de crema a rojizo se debe a la incorporación de  $\text{Fe}^{3+}$  en varios silicatos cálcicos y aluminosilicatos desarrollados durante la cocción. El hierro aparece como óxidos de hierro (hematites y magemita) y como hierro estructural. El color cremoso está relacionado con la descomposición completa de la calcita, un desarrollo importante de piroxenos, y a la baja presencia de óxidos de hierro. El contenido de óxidos de hierro cambia desde 0,8 % en peso dando colores rojizos y por debajo del 0,4% dando colores cremosos (Kreimeyer R., 1987; Molera, J. et al, 1998).

El estudio de lámina delgada bajo el microscopio óptico de polarización muestra la gran similitud que existe entre algunas muestras de ladrillos históricos y las probetas fabricadas con las arcillas históricas. Así, las probetas elaboradas con las arcillas SB4 y SB5 cocidas a 700°C se asemejan a la muestra AL2 (Fig. 4.1-1C y D); las probetas EB1 a 900° y 1000°C tienen muchas similitudes con CAB, CAH y SEM; las EC5 cocidas a 1000°C son muy similares a la muestra SCL, y las EC6 a 900° y 1000°C guardan mucho parecido con la muestra de ladrillo histórico DIP.

El estudio de probetas en el MEB refleja los cambios texturales y la precipitación de fases minerales de progrado (formadas durante la cocción, gehlenita, diopsido, mullita, etc.) y la presencia de fases retrogradadas o secundarias (formadas después de la cocción, yeso, portlandita, calcita, etc.) (Veniale, 1990). La presencia de cristalizaciones con determinados hábitos en los ladrillos históricos pueden confundirse con re-cristalizaciones debidas a procesos de alteración posteriores a la cocción (fases retrogradadas o secundarias) pero en las probetas de arcillas históricas cocidas a diferentes temperaturas se observan muchas cristalizaciones producidas durante la cocción muy similares a las observadas en los ladrillos, lo que permite discriminar entre mineralizaciones de progrado y retrogradadas.

La formación de wollastonita en las probetas SB4 cocidas a 1000°C, configura el mismo hábito que la mineralización acicular observada en el ladrillo histórico CDO

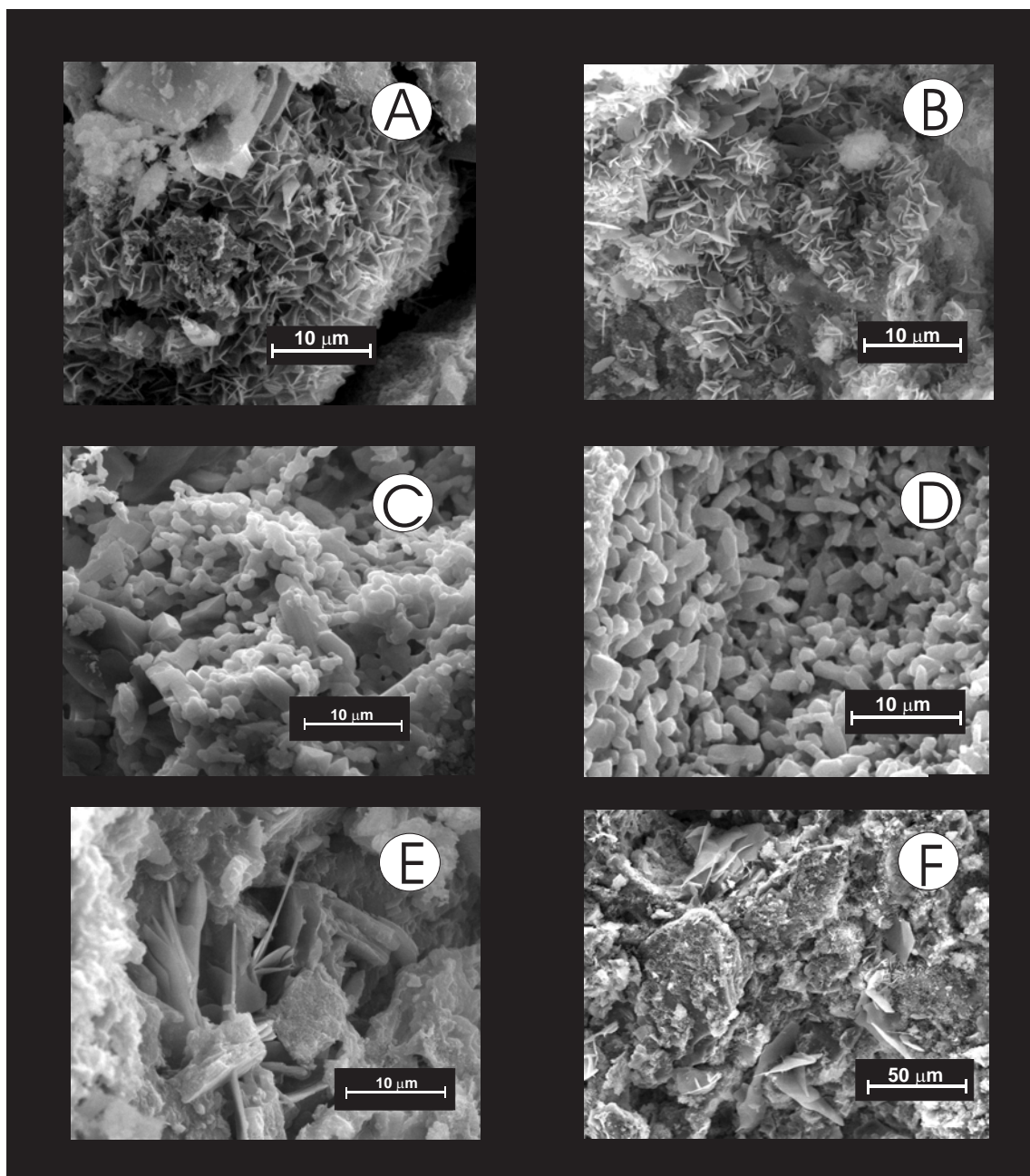
(Fig. 4.4-2A y B). Otra característica de estas probetas son las oquedades con aspecto cavernoso, debido a descarbonatación de la calcita durante la cocción (en SB5 a 900°C), que también se observan en las muestras CG1 y CG2 (Fig. 4.4-2C y D).

Las probetas EC5 cocidas a 800°C y el ladrillo CDO tienen cúmulos de precipitaciones con tamaño de 2µm y hábitos que recuerdan a las rosas del desierto de sulfato cálcico. (Fig.4.4-3A y B). De mayor tamaño (50µm) aparecen a esta temperatura, también en la muestra EC5, unas estructuras laminares muy similares a las que se observan en el ladrillo DIP. Las probetas EC6 cocidas a 800°C exhiben superficies rugosas debidas a productos de descomposición de los carbonatos, y a 900°C presentan oquedades similares a las observadas en las probetas SB5. Las probetas de arcilla EB1 tienen gran abundancia de esmectitas, que a partir de la cocción a 700°C adquieren una textura muy característica con formas plegadas (que se pueden apreciar también en la muestra de ladrillo CG1) (Fig.4.4-2E y F), perdiendo el aspecto masivo que tienen estas probetas sin cocer. A 1000°C se recupera el aspecto masivo y se observa fusión y porosidad por desgasificación.

Con el aumento de la temperatura de cocción, las probetas fabricadas con arcillas de La Sagra, adquieren una textura característica que se diferencia claramente de las probetas elaboradas con arcillas históricas SB y EC, pero muy similar a las probetas EB1 y a la muestra de ladrillo CAH, en el que se observa como a 700°C los escasos granos de dolomita presentes comienzan a descomponerse, dejando oquedades a 800°C, que comienzan a rellenarse a 900°C con los productos de su descomposición (MgO) y la reacción con los silicatos, con la consiguiente formación de diopsido (Ca(Mg,Fe)[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], observándose además flujos de fusión en la matriz. A 1000°C la muestra se encuentra totalmente vitrificada, dando lugar a una textura celular - alveolar característica, por desgasificación de la muestra durante la cocción. También se observan re-cristalizaciones dentro de estas oquedades en las probetas SG cocidas a 1000°C y en las muestras de ladrillos históricos SCL y CDO (4.4-3C y D).



## SIMILITUDES MICROSCÓPICAS ENTRE LADRILLOS HISTÓRICOS Y PROBETAS DE ARCILLAS HISTÓRICAS



**Figura 4.4- 2. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido**

(A) Cristalizaciones de calcita en ladrillo histórico CDO; (B) Cristalizaciones de calcita en probeta EC5 cocida a 800°C; (C) Cristalizaciones cálcicas con hábitos prismáticos y globulares en ladrillo SCL; (D) Cristalizaciones a partir de descomposición de calcita; Probeta SG a 1000°C; (E) Mineralizaciones dentro del ladrillo histórico DIP; (F) Mineralizaciones dentro de la probeta EC5 cocida a 800°C

Los análisis mineralógicos por DRX de las probetas de arcillas cocidas a 700°, 800°, 900° y 1000°C, permiten agruparlas en función de la composición inicial de las arcillas y de la evolución de sus fases minerales con la temperatura de cocción:

(i) Probetas SB4, con una composición inicial de un 14% de cuarzo + 10% aproximadamente de feldespatos alcalinos y plagioclasas + 16% de calcita + 7% de dolomita y un 56% de illita, e indicios de caolinita, dan lugar a gehlenita, a partir de los 800°C + hematites + wollastonita + diopsido, a partir de los 900°C.

(ii) Probetas SB5, con una composición inicial de un 17% de cuarzo + 5% de feldespatos únicamente alcalinos + 25% de calcita + 6% de dolomita y un 47% de illita, dan lugar a la formación de gehlenita, a partir de los 800°C + hematites + diopsido a partir de los 900°C, y no desarrollan wollastonita. Estas probetas se asemejan tanto por la coloración naranja salmón que adquieren en la cocción como composicionalmente, excepto por el desarrollo de Wollastonita y hematites, a los ladrillos históricos CG1, CG3 y AL2.

(iii) Probetas EB1, con una composición inicial de un 6% de cuarzo + 17% de feldespatos únicamente plagioclasas + 5% de dolomita y un 72% de filosilicatos, formados por un 42% de esmectitas + 23% de illita + 7% de caolinita, desarrollan mullita + hematites + diopsido a partir de los 900°C (Muestra EB1). Estas probetas se asemejan tanto por el color naranja y rojo intenso que adquieren en la cocción, como composicionalmente, excepto por la formación de mullita, a los ladrillos históricos RFA, CAB y CAH.

(iv) Probetas EC5, con una composición inicial un 7% de cuarzo + 14% de feldespatos únicamente alcalinos + 11% de calcita + 10% de dolomita y un 58% de filosilicatos, formados por un 25% de esmectitas + 25% de illita + 8% de caolinita, han dado lugar a la formación de gehlenita, a partir de los 800°C + larnita + diopsido a partir de 900°C.

(v) Probetas EC6, con una composición inicial de un 8% de cuarzo + 14% de feldespatos alcalinos + 10% plagioclasas + 11% de calcita + 10% de dolomita y un 47% de filosilicatos, formados por un 14% de esmectitas + 22% de illita + 11% de caolinita, desarrollan gehlenita a partir de los 800°C, + diopsido + larnita, por encima de 900°C.

Por la intensidad de las reflexiones correspondientes a la gehlenita y al diopsido parece que su proporción es mayor en esta muestra que en la anterior. Estas probetas se asemejan tanto por el color rosa salmón y beige-crema que adquieren en la cocción, como composicionalmente, excepto por el desarrollo de larnita, a los ladrillos históricos DIP, CDO, FAT, COR, SCL, AL3 y AL1.

(vi) Probetas SG, con una composición inicial de un 6% de cuarzo + 9% de feldespatos alcalinos + 10% de plagioclasas y un 75% de filosilicatos, formados por un 32% de esmectitas + 35% de illita + 8% de caolinita, dan lugar a la formación de mullita a partir de 900°C. Estas probetas, al no formar parte de las arcillas con las que se fabricaron los ladrillos históricos, no guardan semejanza con los mismos, exceptuando a los ladrillos CAB, CAH y RFA, debido a que las formaciones geológicas a las que pertenecen son composicionalmente similares.

Las proporciones exactas de las fases de progrado gehlenita, wollastonita y mullita, no se pudieron precisar bien por sus escasas proporciones en las muestras. En la actualidad se están seleccionando muestras puras de estos minerales, tanto naturales como sintetizados en laboratorio, para hacer mezclas con patrones y refinar los poderes reflectores por DRX. Los esfuerzos dirigidos hacia la mejora de estos análisis semicuantitativos, mediante el uso de patrones y poderes reflectores bien conocidos de estas fases de aluminosilicatos y silicatos cálcicos de neoformación permitirá resolver incógnitas de composiciones originales de arcillas ladrilleras.

#### (I) Probetas manuales de arcillas históricas y ladrillos históricos

Se han comparado las propiedades físicas, hídricas y mecánicas de los ladrillos históricos con los de las probetas manuales elaboradas supuestamente con las mismas arcillas empleadas en su fabricación (determinación previamente realizada mediante microsonda, DRX y ATD en ladrillos y arcillas históricas) y cocidas a la misma temperatura que la estimada para cada ladrillo (Tabla 4.4-1). Así, se ha podido observar como han variado estas propiedades en los ladrillos históricos a lo largo del tiempo (Tabla 4.4-2, en la que se refleja su incremento ( $\Delta$ ), la disminución ( $\nabla$ ), o la constante (Cte.).



**Tabla 4.4-1.** Resultados de las propiedades petrofísicas obtenidos en los ladrillos históricos y en sus correspondientes probetas manuales elaboradas con las mismas arcillas empleadas en su fabricación y cocidas a la misma temperatura.

Ladrillo histórico	Probeta manual histórica	Absorción agua (%)		Succión agua (%)		Densidad (g/cm <sup>3</sup> )		Porosidad (%)		Tamaño Medio Poro (mm)		Resistencia flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	
		LH	PM	LH	PM	LH	PM	LH	PM	LH	PM	LH	PM
DIP	EC6 a 900°C	20.4	20.7	0.14	0.43	1.7	1.6	37.6	39.7	0.45	1.99	99.6	19.3
SEM	EB1 a 900°C	17.8	12.8	0.12	0.51	1.7	1.8	34.7	24.5	0.13	16.1	24.9	25.2*
CDO	EC6 a 1000°C	24.8	19.7	0.27	0.35	1.4	1.6	39.3	38.6	0.19	1.86	39.7	19.3
FAT	EC6 a 800°C	20.3	25.0	0.13	0.66	1.6	1.4	41.8	37.8	0.12	1.81	40.1	11.5
CG3	SB5 a 800°C	19.4	16.1	0.05	0.03	1.6	1.6	33.3	31	0.09	1.08	-	26.9
CG2	SB4 a 900°C	20.5	21.7	0.08	0.39	1.5	1.5	32.1	39.5	0.04	1.18	49.0	31.0
CG1	SB5 a 900°C	16.8	21.7	0.11	0.39	1.6	1.5	44.4	39.5	0.40	1.18	82.2	16.1
COR	EC6 a 1000°C	22.0	19.7	0.18	0.35	1.5	1.6	43.1	38.6	0.61	1.86	94.5	19.3
SCL	EC5 a 1000°C	30.7	27.0	0.14	0.49	1.4	1.4	29.6	33.2	0.23	2.22	11.8	13.1
AL3	EC6 a 800°C	14.4	25.0	0.04	0.66	1.7	1.4	24.9	37.8	0.04	1.81	35.7	11.5
AL2	SB4 a 700°C	19.0	21.3	0.08	0.18	1.6	1.5	32.5	37.3	0.13	0.44	38.2	13.6
AL1	EC5 a 900°C	18.5	33.8	0.07	0.74	1.6	1.3	35.6	33.7	0.07	3.05	41.3	28.8*
RFA	EB1 a 900°C	9.9	12.8	0.09	0.51	2.0	1.8	22.2	24.5	0.20	16.1	-	25.2*
CAB	EB1 a 800°C	12.6	13.0	0.1	0.46	1.9	1.7	25.1	24.7	0.07	12.2	56.6	29.0*
CAH	EB1 a 1000°C	6.7	12.8	0.09	0.51	1.9	1.8	22.4	20.4	0.33	16.1	49.2	18.3*

LH= Ladrillo histórico; PM= Probeta manual (elaborada con la arcilla con la que originalmente se fabricó el ladrillo histórico y cocida a la misma temperatura que la estimada para el ladrillo); (\*) resultados en probetas extrusionadas

En la mayoría de las muestras de ladrillos históricos se ha producido una disminución en los porcentajes de absorción de agua entre 0,3% y 15,3%, así como en los porcentajes de succión de agua entre 0,02% y 0,67%. Del mismo modo, los diámetros medios de poro han disminuido en todos los casos entre 0,3  $\mu\text{m}$  y 16  $\mu\text{m}$ , debido a los procesos de cementación de poros con calcita secundaria, que producen una disminución de la absorción y succión de agua. Por el contrario, generalmente los porcentajes de porosidad han incrementado entre 0,4% y 10%, mientras que los valores de densidad no han sufrido apenas cambios, únicamente un ligero ascenso en la mayoría de los ladrillos entre 0,1-0,3  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

**Tabla 4.4-2.** Variación de las propiedades físicas de los ladrillos históricos

Propiedad Muestra	Absorción agua (%)	Succión agua (%)	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Porosidad (%)	Diámetro Medio Poro ( $\mu\text{m}$ )	Resistencia a flexión ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )
DIP	▽ 0.3	▽ 0.29	△ 0.1	▽ 2.1	▽ 1.54	△ 80.3
SEM	△ 5	▽ 0.39	▽ 0.1	△ 10.2	▽ 15.97	▽ 0.3
CDO	△ 5.1	▽ 0.08	▽ 0.2	△ 0.7	▽ 1.67	△ 20.4
FAT	▽ 4.7	▽ 0.53	△ 0.2	△ 4	▽ 1.69	△ 28.6
CG3	△ 3.3	△ 0.02	Cte. 0	△ 2.3	▽ 0.99	-
CG2	▽ 1.2	▽ 0.31	Cte. 0	▽ 7.4	▽ 1.14	△ 18
CG1	▽ 4.9	▽ 0.28	△ 0.1	△ 4.9	▽ 0.78	△ 66.1
COR	△ 2.3	▽ 0.17	▽ 0.1	△ 4.5	▽ 1.25	△ 75.2
SCL	△ 3.7	▽ 0.35	Cte. 0	▽ 3.6	▽ 1.99	▽ 1.3
AL3	▽ 10.6	▽ 0.62	△ 0.3	▽ 12.9	▽ 1.77	△ 24.2
AL2	▽ 2.3	▽ 0.10	△ 0.1	▽ 4.8	▽ 0.31	△ 24.6
AL1	▽ 15.3	▽ 0.67	△ 0.3	△ 1.9	▽ 2.98	△ 12.5
RFA	▽ 2.9	▽ 0.42	△ 0.2	▽ 2.3	▽ 15.9	-
CAB	▽ 0.4	▽ 0.36	△ 0.2	△ 0.4	▽ 12.13	△ 27.6
CAH	▽ 6.1	▽ 0.42	△ 0.1	△ 2	▽ 15.77	△ 30.9

△ / ▽: Incremento / Disminución en la propiedad física experimentados por los ladrillos históricos desde el momento de su fabricación hasta la actualidad. Cte.: la propiedad física se mantiene constante, es decir no ha experimentado variaciones desde que el ladrillo histórico fue fabricado hasta la actualidad.

Hay algunos ladrillos que han experimentado un ascenso en los porcentajes de absorción de agua entre 2,3% y 5,1% (muestras COR y CDO elaboradas con las arcillas EC6 cocidas a temperaturas próximas a 1000°C, muestra SCL elaborada con las arcillas EC5 cocida cerca de 1000°C, muestra CG3 elaborada con las arcillas SB5 cocidas a 800°C, y muestra SEM elaborada con las arcillas EB2 cocidas a 900°C (como en este caso no se han fabricado probetas con estas arcillas, los resultados se han comparado con los de las probetas EB1). La muestra CG3 es la única que ha experimentado un ascenso en la succión de agua, aunque el porcentaje ha sido mínimo, tan sólo un 0,02%.

La mayoría de los ladrillos ha sufrido ligeros ascensos en sus valores de densidad, hay algunos en los que esta propiedad ha permanecido constante (muestras CG3 y SCL, y muestra CG2 elaborada con las arcillas SB4 cocidas a 900°C). Hay otros ladrillos en los que se ha producido un ligero descenso en la densidad de entre 0,1 y 0,2 g/cm<sup>3</sup> (ladrillos SEM, COR y CDO).

La resistencia a flexión de los ladrillos históricos se ha visto incrementada en la mayoría de los casos, con un aumento de entre 12 y 80 kg/cm<sup>2</sup>. Hay dos muestras de ladrillos (SEM y SCL) que han experimentado un ligero descenso, entre 0,3 y 1,3 kg/cm<sup>2</sup>. Este aumento en la resistencia puede explicarse por una mayor compactación del ladrillo, debido a procesos de cementación calcárea. El óxido de calcio (CaO) producto de la descomposición de calcita durante la cocción del ladrillo, se hidrata posteriormente debido a la acción de agentes atmosféricos y/o a la circulación de fluidos (Veniale, 1990), dando lugar a portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>) que se endurece con la exposición al aire al entrar en contacto con el CO<sub>2</sub> atmosférico, produciendo CaCO<sub>3</sub>. La investigación llevada a cabo por Sánchez-Moral S. et al., (2004) para calcular la cinética de carbonatación de morteros experimentales de cal de tipo romano, demuestra que la temperatura es el factor crítico que controla las primeras fases del proceso de carbonatación. La velocidad de precipitación de calcita aumenta con la temperatura, pero tras cierto tiempo la proporción de calcita es notablemente superior con baja temperatura.

Asumiendo un sistema con aporte continuo de CO<sub>2</sub> a una solución saturada en portlandita, la calcitización total se produciría tras 156 minutos a 30°C y 175 minutos a 17°C; sin embargo, experimentalmente se demuestra que la propia calcitización bloquea el acceso de CO<sub>2</sub> al sistema. Los procesos a alta temperatura (30°C) muestran una velocidad de calcitización inicial mayor, pero el sistema se cierra rápidamente, produciendo una baja carbonatación total. La temperatura, humedad y porosidad de los ladrillos históricos durante el enterramiento, ha favorecido mayores tasas de carbonatación, ya que han permitido una mayor difusión del CO<sub>2</sub> y almacenamiento de agua.

En la mayoría de las muestras de ladrillos históricos el porcentaje de porosidad se ha incrementado, excepto en algunas en las que se ha producido un descenso entre 2,1% y 12,9%. Muestras CG2 y SCL con densidad constante en ambos casos y con absorción de agua que ha aumentado sólo en SCL; muestra AL3 elaborada con las arcillas EC6 cocidas a 800°C; muestra AL2 elaborada con las arcillas SB4 cocidas a 700°C, y muestra DIP elaborada con las arcillas EC6 cocidas a 900°C.

Los porcentajes de absorción y succión de agua y el diámetro medio de poro de los ladrillos históricos han disminuido con el tiempo, mientras que los porcentajes de porosidad y sus valores de densidad se han incrementado (muestras FAT, CG1, AL1, CAB y CAH). Existen algunos casos en los que se ha producido un descenso en la absorción de agua, así como en la porosidad y un aumento ligero de densidad (muestras DIP, CG2, AL3, AL2 y RFA), y otros casos en los que las muestras han experimentado un aumento en absorción y porosidad, mientras que su densidad ha permanecido constante o ha descendido ligeramente (muestras SEM, CDO, CG3 y COR). La succión de agua y el diámetro medio de poro disminuye siempre en todos los casos.

**Tabla 4.4-3.** Comparación y clasificación de las propiedades tecnológicas de los ladrillos históricos y probetas manuales de arcilla históricas cocidas

Absorción de agua (%)			
Muy alta	≥ 25	SCL, CDO	EC5-800, 900 y 1000; EC6-800
Alta	20-25	COR, CG2, DIP, FAT	SB4-700 a 1000; EC5-700; EC6-900
Media	15-20	CG3, AL2, AL1, SEM, CG1	SB5-700 a 1000; EC6-700 y 1000
Baja	10-15	AL3, CAB	EB1- 700 a 1000
Muy baja	< 10	RFA, CAH	-
Succión de agua (%)			
Muy alta	> 0.20	CDO	SB4-800, 900 y 1000; SB5 700, 900 y 1000; EB1-700 a 1000; EC5-800, 900 y 1000; EC6-800, 900 y 1000
Alta	0.15-0.20	COR	SB4-700; EC5-700
Media	0.10-0.15	DIP, SCL, FAT, SEM, CG1, CAB	EC6-700
Baja	0.05-0.10	CAH, RFA, AL2, CG2, AL1	-
Muy baja	≤ 0.05	AL3, CG3	SB5-800
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )			
Muy alta	≥ 1.9	RFA, CAB, CAH	-
Alta	1.7-1.8	DIP, SEM, AL3	EB1 700 a 1000;
Media	1.6	FAT, CG3, CG1, AL2, AL1	SB5 700 a 900; EC5-700; EC6 700, 900 y 1000
Baja	1.5	CG2, COR	SB4 700 a 1000; SB5 - 1000
Muy baja	1.4	CDO, SCL	EC5-1000; EC6-800°
	< 1.4	-	EC5-800 Y 900°
Porosidad (%)			
Muy alta	> 40	CG1, COR, FAT	SB4-1000
Alta	35-40	CDO, DIP, AL1	SB4-700 a 900; SB5-900-1000; EC5-700; EC6-800-1000
Media	30-35	SEM, CG3, AL2, CG2	SB5 700 y 800; EC5 800-1000; EC6 700
Baja	25-30	SCL, CAB	EB1-700
Muy baja	20-25	AL3, CAH, RFA	EB1-800-1000
Diámetro medio de poro (µm)			
Muy alto	> 0.40	COR, DIP, CG1,	SB4-700 a 1000; SB5-700-1000; EB1-700-1000 EC5-800-1000; EC6 800-1000
Alto	0.30-0.40	CAH	EC5-700 y EC6-700
Medio	0.20-0.30	SCL, RFA	-
Bajo	0.10-0.20	CDO, SEM, AL2, FAT	-
Muy bajo	< 0.10	CG3, AL1, CAB, CG2, AL3	-

(II) Probetas manuales y extrusionadas

Los valores de resistencia a flexión son mayores en las probetas extrusionadas que en las probetas elaboradas manualmente, excepto en las probetas SB4 cocidas a 1000°C en las que estos valores son ligeramente superiores en las manuales. La resistencia generalmente aumenta con el incremento de la temperatura de cocción de las probetas, en los casos de aquellas elaboradas con las arcillas SB4, SB5 y SG extrusionadas y manuales, y en las probetas extrusionadas EB1 y EC6. En ninguno de estos casos el ascenso de resistencia es progresivo hasta la temperatura de 1000°C, es decir, en las probetas extrusionadas con las arcillas SB4 y SB5 el incremento en la resistencia a flexión se produce hasta 900°C, y entre 900° y 1000°C se produce un descenso en la misma. Esto mismo ocurre con sus equivalentes manuales y con las probetas extrusionadas de arcilla EB1, en las que el incremento en la resistencia se produce sólo entre 700° y 800°C, y a partir de esta temperatura este valor desciende gradualmente hasta las probetas cocidas a 1000°C. Las probetas extrusionadas con arcilla EC6, y las probetas SG manuales y extrusionadas tienen este mismo comportamiento hasta los 900°C, es decir, la resistencia a flexión aumenta entre 700° y 800°, a continuación se produce un descenso entre 800° y 900°, pero en el intervalo entre 900° y 1000°C, este valor se incrementa de nuevo, tan sólo ligeramente en las probetas EC6 y de forma mucho más acusada en las probetas de la Sagra (SG).

Por el contrario, las probetas elaboradas por extrusión con las arcillas EC5 y las elaboradas manualmente con las arcillas EC5 y EC6, experimentan una disminución en su resistencia a flexión entre 700° y 800°C, pero en el caso de las probetas manuales EC6 a partir de esta temperatura, se produce un ascenso de la resistencia hasta la cocción a 1000°C, mientras que en las probetas manuales EC5 también se produce un aumento de la resistencia a 1000°C, pero a 900°C su resistencia es nula, sin embargo en sus equivalentes extrusionadas en el intervalo entre 800° y 900° la resistencia es mayor que a 700°C, y entre 900° y 1000°C disminuye de nuevo ligeramente.

Por tanto, composiciones (i) illítico-calcáreas (probetas SB4 y SB5) dan lugar a un ascenso en la resistencia flexión, hasta 900°C, y entre 900° y 1000°C se produce un descenso, tanto si las probetas se elaboran manualmente o por extrusión; (ii) illítico-



esmetítico-calcareas con un 14% de esmetitas y un 22% de illitas y un 20% de carbonatos (probetas EC6), elaboradas por extrusión, dan lugar a un ascenso en la resistencia a flexión hasta 800°C, un descenso entre 800°-900°C, entre 900° y 1000°C asciende de nuevo ligeramente. Si se elaboran manualmente, se produce un descenso entre 700° y 800°C, y un ascenso entre 800° y 1000°C; (iii) illítico-esmetítico-calcareas con un 25% de esmetitas y un 25% de illitas y un 20% de carbonatos (probetas EC5), elaboradas por extrusión, dan lugar a un ascenso en la resistencia entre 700° y 900°C, y un descenso entre 900° y 1000°C, mientras que si se elaboran manualmente, se produce un aumento entre 700° y 800°C, un descenso entre 800° y 900° y de nuevo un aumento entre 900° y 1000°C; (iv) illítico-esmetítico no calcareas de grano grueso (probetas EB1), elaboradas por extrusión, se produce un aumento en la resistencia a flexión entre 700° y 800°C, y un descenso entre 800° y 1000°C, mientras que si se elaboran manualmente la resistencia es prácticamente nula; (v) illítico-esmetítico no calcareas de grano fino, tanto extrusionadas como manuales, se produce también un aumento de la resistencia a flexión entre 700° y 800°C, un descenso entre 800° y 900°C, y de nuevo un ascenso bastante acusado entre 900° y 1000°C.

Los valores más altos de resistencia a flexión se obtienen a 800°C de temperatura de cocción, y los más bajos a 700°C, aunque estos valores varían dependiendo de las muestras. Así, en las probetas extrusionadas, los valores máximos de resistencia se obtienen en las cocciones a 900°C (probetas SB4, SB5 y EC5) y a 800°C (probetas EB1 y EC6). En cambio los valores más altos de resistencia a flexión en probetas manuales se obtienen en las que están cocidas a 800°C (probetas SB4 y SB5) y 700°C (probetas EC6 y EC5). Esto explica en parte, además de los procesos de cementación de poros de los ladrillos históricos, como algunos de los ladrillos históricos con una temperatura de cocción muy baja, baja o media presentan valores de resistencia a compresión semejantes a los de otros ladrillos cocidos a mayor temperatura (AL2, AL3 y CG3, ver tablas 4.1-5 y 4.1-6). Las probetas elaboradas con arcillas de la Sagra, extrusionadas y manuales, alcanzan los valores máximos de resistencia a flexión en las cocciones a 1000°C. La siguiente tabla muestra todos los resultados obtenidos en los ensayos tecnológicos de las probetas cocidas a diferentes temperaturas.

**Tabla 4.4-4.** Propiedades tecnológicas de las probetas manuales (MAN) y extrusionadas (EXT)

Propiedades tecnológicas		SB4		SB5		EB1		EC5		EC6		SG	
		EXT	MAN	EXT	MAN	EXT	MAN	EXT	MAN	EXT	MAN	EXT	MAN
R. Flexión (Kg/cm <sup>2</sup> )	700°C	34,5	13,6	32,6	3,2	24,4	-	22,6	18,7	39,5	26,0	135,5	30,5
	800°C	56,8	38,6	37,1	26,9	29,0	-	4,0	1,8	47,0	11,5	247,4	139,7
	900°C	63,4	31,0	48,2	16,1	25,2	-	28,8	-	37,2	11,6	214,2	119,1
	1000°C	27,2	29,0	38,4	3,9	18,3	-	27,2	13,1	37,5	19,3	337,2	199,6
Absorción agua (%)	700°C	18,8	21,3	16,3	17,5	11,7	13,0	20,6	20,7	17,9	17,1	14,9	16,3
	800°C	18,8	21,4	20,7	16,1	11,5	13,0	23,3	35,3	19,1	25,0	12,4	15,0
	900°C	17,4	21,7	21,8	18,0	10,8	12,8	21,9	33,8	18,5	20,7	10,2	13,1
	1000°C	18,4	22,0	19,5	19,6	10,5	12,8	23,6	27,0	19,1	19,7	0,5	3,6
Succión agua (%)	700°C	0,12	0,18	0,12	0,30	0,13	0,46	0,17	0,17	0,14	0,13	0,03	0,05
	800°C	0,22	0,26	0,27	0,03	0,15	0,46	0,29	0,82	0,28	0,66	0,03	0,07
	900°C	0,19	0,39	0,13	0,37	0,29	0,51	0,42	0,74	0,36	0,43	0,02	0,09
	1000°C	0,24	0,42	0,05	0,50	0,29	0,51	0,46	0,49	0,36	0,35	0,002	0,02
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	700°C	1,71	1,52	1,84	1,63	1,84	1,83	1,71	1,57	1,79	1,65	1,92	1,73
	800°C	1,64	1,51	1,81	1,60	1,89	1,71	1,62	1,29	1,72	1,44	1,99	1,64
	900°C	1,62	1,49	1,73	1,58	1,83	1,79	1,65	1,34	1,73	1,58	2,06	1,81
	1000°C	1,64	1,46	1,79	1,53	1,82	1,83	1,61	1,44	1,67	1,63	2,45	2,11
Porosidad (%)	700°C	33,1	37,3	29,6	31,7	15,9	26,4	32,4	37,5	32,3	33,5	26,0	29,9
	800°C	32,4	38,7	31,7	31,0	19,9	24,7	27,9	33,4	30,8	37,8	27,4	29,6
	900°C	34,82	39,5	17,4	35,2	20,1	24,5	28,7	33,7	36,3	39,7	24,3	29,0
	1000°C	25,85	41,7	30,8	37,4	25,3	20,4	31,5	33,2	34,2	38,6	5,9	15,5
Diámetro medio de poro (µm)	700°C	0,19	0,44	0,24	0,64	12,1	11,9	0,14	0,31	0,22	0,4	0,03	0,05
	800°C	0,70	0,94	0,22	1,08	0,69	12,2	0,22	1,94	1,06	1,81	0,16	0,15
	900°C	1,22	1,18	1,6	1,22	3,09	16,1	0,74	3,05	2,50	1,99	0,30	0,28
	1000°C	0,96	1,76	2,27	1,46	15,1	19,7	1,13	2,22	3,44	1,86	0,08	0,51

Los valores medios más altos de resistencia a flexión de todo el conjunto de probetas ensayadas se obtienen, con diferencia, en las elaboradas con arcillas de La Sagra (SG), presentando máximos a 1000°C de 337 kg/cm<sup>2</sup> en el caso de las probetas extrusionadas y de casi 200 kg/cm<sup>2</sup> en las manuales. Las probetas elaboradas con arcillas históricas que presentan los valores más altos de resistencia a flexión son las de San Bernardo, alcanzando valores máximos a 900°C de 63 kg/cm<sup>2</sup> y 48 kg/cm<sup>2</sup> para las probetas extrusionadas SB4 y SB5, respectivamente, y de 39 kg/cm<sup>2</sup> y 27 kg/cm<sup>2</sup> en sus equivalentes manuales cocidas a 800°C. Les siguen las probetas extrusionadas elaboradas con la arcilla EC6, con poca diferencia entre las probetas SB5, con máximos de 47 kg/cm<sup>2</sup> a 800°C en las extrusionadas y de 26 kg/cm<sup>2</sup> a 700°C

en las manuales, estas últimas en su conjunto tienen valores más altos que las SB5, siendo las segundas más resistentes de todas tras las probetas SB4.

Los valores más bajos de resistencia a flexión se han obtenido en las probetas elaboradas manualmente con las arcillas EB1, con valores prácticamente nulos para todas las temperaturas de cocción; y en sus equivalentes extrusionados se han obtenido valores mínimos de  $18,3 \text{ kg/cm}^2$  a  $1000^\circ\text{C}$ , aunque los máximos han sido de  $29 \text{ kg/cm}^2$  a  $800^\circ\text{C}$ , valor ligeramente superior a los de las probetas SB5 y EC6 manuales cocidas a  $800^\circ\text{C}$ . Le siguen las probetas manuales elaboradas con las arcillas EC5, con valores mínimos de resistencia a flexión de alrededor de  $2 \text{ kg/cm}^2$  en las cocciones a  $800^\circ\text{C}$ , y en sus equivalentes extrusionados los valores mínimos están próximos a  $4 \text{ kg/cm}^2$  también a  $800^\circ\text{C}$ . En las probetas manuales SB5 también se han obtenido valores de resistencia muy bajos, con mínimos de  $3 \text{ kg/cm}^2$  y  $4 \text{ kg/cm}^2$ , a  $700^\circ$  y  $1000^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Los porcentajes de absorción son más bajos en las probetas elaboradas mediante extrusión que en las de elaboración manual, con la excepción de las probetas SB5 cocidas a  $800^\circ$  y  $900^\circ \text{C}$  y en las EC6 cocidas a  $700^\circ\text{C}$ , cuyos porcentajes de absorción son mayores en las probetas elaboradas mediante extrusión. La absorción de agua disminuye progresivamente con el incremento de la temperatura de cocción en las probetas extrusionadas y manuales, elaboradas con las arcillas no calcáreas EB1 y SG, aunque en el caso de las primeras desciende sólo ligeramente, manteniéndose estos valores prácticamente constantes entre  $700^\circ$  y  $1000^\circ\text{C}$ , mientras que en las segundas el descenso es más brusco, sobre todo a partir de los  $900^\circ\text{C}$ . Lo mismo ocurre con las probetas extrusionadas con las arcillas originalmente calcáreas SB4, en las que se produce un descenso progresivo en la absorción, salvo para el intervalo entre  $900^\circ$  y  $1000^\circ\text{C}$ , en el que se produce un ligero incremento en la absorción; mientras que en sus equivalentes manuales se produce un ligero aumento progresivo de la absorción en las probetas cocidas entre  $700^\circ$  y  $1000^\circ\text{C}$ . En las probetas SB5 extrusionadas ocurre algo similar, ascenso de absorción de agua hasta la cocción a  $900^\circ\text{C}$ , temperatura a partir de la que se produce un descenso en la misma hasta los  $1000^\circ\text{C}$ . En sus equivalentes manuales ocurre a la inversa, es decir,

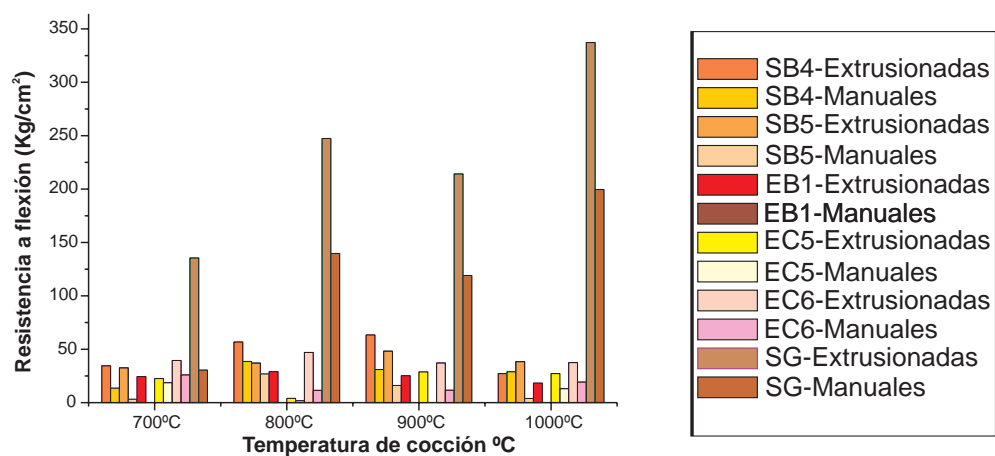
se produce un descenso del porcentaje de absorción entre 700° y 800°C, y a partir de esta temperatura, la absorción se incrementa hasta 1000°C.

Por último, en las muestras elaboradas con las arcillas de la Ermita de la Concepción (EC5 y EC6), se produce en todas ellas un incremento de la absorción entre 700° y 800°, pero en el caso de las probetas extrusionadas, entre 800° y 900° la absorción disminuye, y vuelve a aumentar ligeramente en las probetas cocidas a 1000°C; en cambio en sus equivalentes manuales la absorción disminuye entre 800° y 1000°C.

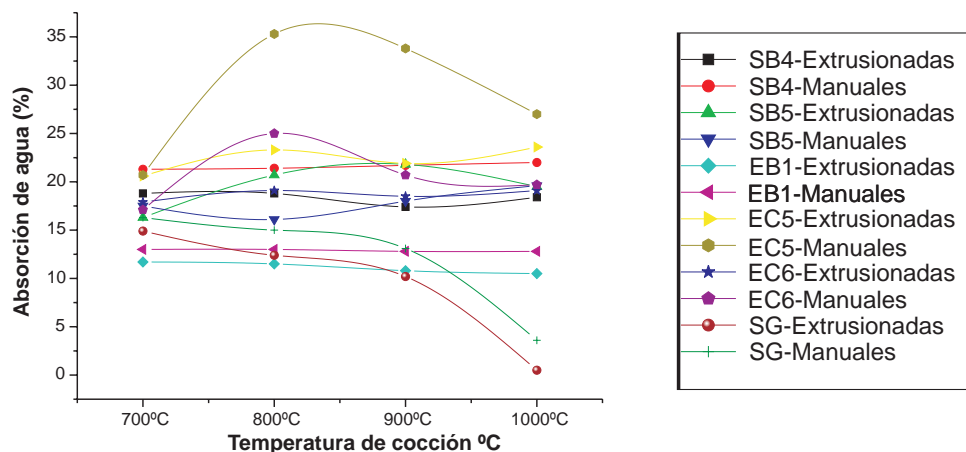
Esto sugiere que: (i) una composición illítica-esmectítica no calcarea de la materia prima (EB1 y SG), prensada por extrusión o de forma manual, favorece una disminución de la absorción de agua con el incremento de la temperatura de cocción hasta 1000°C; (ii) composiciones illítico - calcareas con una proporción de calcita del 15% y dolomita 6% (SB4), favorecen una disminución de la absorción hasta 900°C, y a partir de esta temperatura incrementa hasta 1000°C, si se moldean por extrusión; mientras que si se moldean de forma manual, la absorción aumenta progresivamente hasta 1000°C; (iii) composiciones illítico - calcareas con una proporción de calcita del 25% y dolomita 6% (SB5), provocan un aumento de absorción hasta 900°C, y a partir de aquí una disminución hasta 1000°C si se moldean por extrusión; mientras que si el moldeado es manual, la absorción disminuye hasta 800°C, y a partir de aquí aumenta hasta 1000°C; (iv) composiciones illítico - esmectítico - calcareas con una proporción de calcita del 10% y dolomita 10%, illitas 20%-25%, esmectitas 15%-25% y caolinitas 8%-10% (EC5 y EC6), se produce un aumento de la absorción de agua hasta 800°C, una disminución hasta 900°C, y de nuevo un aumento hasta 1000°C recuperando el mismo valor que tenía a 800°C, en el caso de moldeado por extrusión; si el moldeado es manual se produce un aumento de la absorción hasta 800°C, y a partir de esta temperatura una disminución hasta 1000°C. Estas variaciones dependen de la temperatura de descomposición de los carbonatos, que es la que provoca la porosidad del producto cerámico debido a la desgasificación de los mismos durante la cocción, y que a su vez depende de la proporción de éstos, y de su mezcla con diferentes tipos y proporciones de arcillas y de la compactación de la pasta, mayor cuando se realiza por extrusión.

Los porcentajes más altos de absorción de agua se obtienen a 800° y 1000°C de temperaturas de cocción y los valores mínimos se producen a 700°C y también a 1000°C, aunque esto depende de las probetas. En las probetas extrusionadas SB4 y en las EB1 y SG manuales y extrusionadas, los valores máximos de absorción se producen en las cocciones a 700°C y 800°C, mientras que los valores mínimos de absorción para estas mismas probetas tienen lugar a 900° en el caso de SB4, y a 1000°C en las probetas EB1 y SG. En las probetas manuales SB4 ocurre a la inversa, los valores máximos de absorción se obtienen a 1000°C, mientras que los mínimos ocurren a 700°C. En las probetas extrusionadas y manuales elaboradas con la arcilla SB5 los valores máximos de absorción se producen a 900°C y 1000°C, mientras que los mínimos se originan en las probetas cocidas a 700°C y 800°C, respectivamente. Por último, en las probetas manuales y extrusionadas elaboradas con las arcillas EC5 y EC6, los valores mínimos de absorción se originan a 700°C, mientras que los máximos ocurren a 800°C. Los valores más altos de absorción de agua se obtienen en las probetas elaboradas con arcillas EC5 con valores máximos del 35% a 800°C en las probetas manuales y 24% en las extrusionadas cocidas a 1000°C: En conjunto, las siguientes probetas con los mayores porcentajes de absorción son las SB4, con un máximo de 22% a 1000°C en las probetas manuales, y con un 19% a 700° y 800°C en las probetas extrusionadas. Les siguen las probetas EC6 con absorciones máximas de 25% en las probetas manuales cocidas a 800°C y de 19% en probetas extrusionadas y cocidas a 800° y 1000°C, porque para las otras temperaturas de cocción los porcentajes de absorción son ligeramente inferiores en estas probetas que en las SB4. Los valores más bajos de absorción se obtienen en las probetas extrusionadas y manuales con las arcillas SG cocidas a 1000°C con unos mínimos de 0,5% y 3,6 % de absorción respectivamente. Las otras probetas que presentan también porcentajes bajos de absorción son las EB1 extrusionadas y manuales, con un 10,5% y 12,8% a 1000°C. Una mayor compactación de la pasta cerámica da lugar a unos menores porcentajes de absorción de agua, y que en composiciones originalmente calcáreas de la materia prima los valores más bajos de absorción se obtienen a temperaturas inferiores a la de la descomposición total de los carbonatos, es decir, entre 700° y 800°, mientras que en composiciones no calcáreas ocurre a la inversa, los valores más bajos de absorción se producen entre 900° y 1000°C.

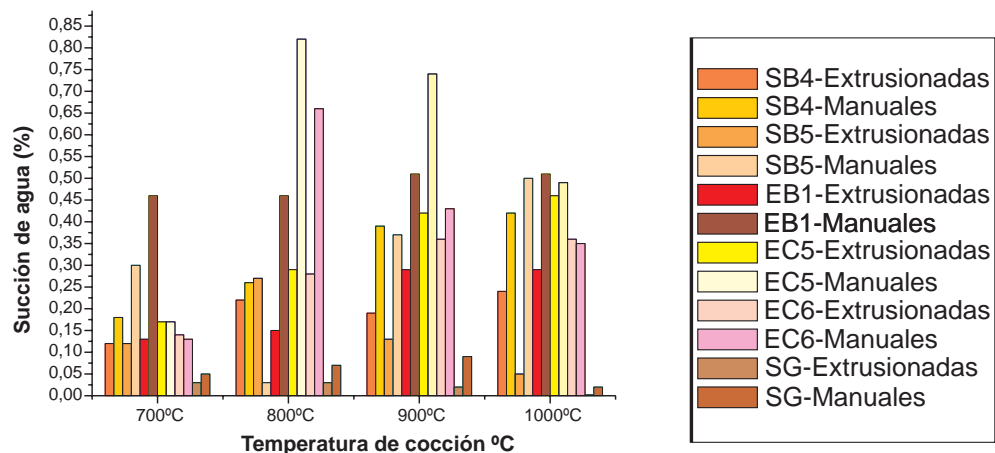
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN TECNOLÓGICA PROBETAS DE LABORATORIO



### RESISTENCIA A FLEXIÓN



### ABSORCIÓN DE AGUA



### SUCCIÓN DE AGUA

**Figura 4.4-4.** Propiedades tecnológicas (resistencia a flexión, absorción y succión de agua) de las probetas de arcilla cocidas a diferentes temperaturas.



En la Fig. 4.4-4, aparecen representadas las propiedades de resistencia a flexión, absorción y succión de agua para las diferentes temperaturas de cocción de las probetas.

Los porcentajes de succión de agua, al igual que los de absorción son más bajos en las probetas elaboradas mediante extrusión que en las elaboradas manualmente, con la excepción de las probetas SB5 cocidas a 800° cuyos porcentajes de succión son mayores en las probetas elaboradas mediante extrusión. La succión aumenta progresivamente con el incremento de la temperatura de cocción en el caso de las probetas extrusionadas y manuales con las arcillas EB1, y únicamente en las extrusionadas con EC5 y EC6, y en las probetas manuales SB4 y SG, con la excepción de que en estas últimas se produce un descenso entre 900° y 1000°C. Los valores de succión descienden progresivamente con el incremento de la temperatura de cocción en las probetas extrusionadas elaboradas con las arcillas SG. En las probetas manuales elaboradas con las arcillas EC5 y EC6 la succión aumenta entre 700° y 800°C, y a partir de esta temperatura disminuye hasta 1000°C, al igual que ocurre con las probetas extrusionadas con SB5, mientras que en sus equivalentes manuales ocurre a la inversa, es decir, la succión de agua disminuye entre 700° y 800°C, y aumenta entre 800° y 1000°C. En el caso de las probetas SB4 extrusionadas, se produce un aumento de la succión de agua entre 700° y 800°, una disminución entre 800° y 900°C, y de nuevo un aumento hasta la cocción a 1000°C.

Los valores más bajos de succión de agua se obtienen en las probetas cocidas a 700°C, ya sean manuales o extrusionadas, mientras que los valores máximos se originan en las probetas cocidas a 1000°C. Existen algunas excepciones en las que ocurre al revés, como por ejemplo en las probetas manuales y extrusionadas de la Sagra, en las que los valores mínimos de succión se obtienen en las cocciones a 1000°C, y en las probetas extrusionadas SB5 cocidas a esta temperatura, en las que también se obtienen los valores mínimos.

Los valores más altos de succión de agua se obtienen en las probetas manuales elaboradas con las arcillas EC5 cocidas a 800°C con una succión máxima de 0,82%, y cuyas probetas equivalentes extrusionadas y cocidas a 1000°C tienen una succión máxima de 0,46%.

Las probetas manuales EB1 tienen también absorciones altas con máximos de 0,51% en las cocciones a 900° y 1000°C y de 0,46% en las cocciones a 700° y 800°C. Le siguen las probetas manuales EC6 con absorciones de 0,66% a 800°C, que aunque es mayor que el de las probetas EB1, en conjunto presenta porcentajes de succión inferiores en el resto de las cocciones. Los porcentajes más altos de succión de todas las probetas extrusionadas, después de las EC5, ocurren en las elaboradas con EC6, con valores de 0,36% a 900° y 1000°C.

Los porcentajes más bajos de succión de agua se obtienen en las probetas SG tanto extrusionadas como manuales cocidas a 1000°C con valores mínimos de 0,002% y 0,02% respectivamente. Le siguen las probetas extrusionadas con las arcillas SB4 y SB5 con succiones de 0,12% para las cocciones a 700°C en ambos casos, y en sus equivalentes manuales con succiones mínimas de 0,18% a 700°C y 0,05 a 1000°C, respectivamente.

En general los valores de densidad son siempre mayores en las probetas elaboradas con arcilla extrusionada que en las elaboradas manualmente. Por otro lado, la densidad disminuye progresivamente en las probetas manuales SB4 y SB5, con el incremento de la temperatura de cocción desde 700° a 1000°C, mientras que en sus equivalentes extrusionadas el incremento es gradual hasta los 900°C, y a partir de esta temperatura la densidad disminuye ligeramente. En las probetas elaboradas mediante extrusión con arcilla de La Sagra (SG), la porosidad aumenta progresivamente con el incremento de temperatura de cocción, mientras que en sus equivalentes manuales, así como en las probetas manuales elaboradas con la arcillas EB1, EC5 y EC6, su densidad disminuye entre 700° y 800°C, y a partir de esta temperatura se produce un aumento de la misma hasta los 1000°C. En las probetas extrusionadas con la arcilla EB1 ocurre al contrario, es decir la densidad aumenta entre 700° y 800°C, y a partir de esta última temperatura disminuye hasta los 1000°C. Otro caso diferente, es el de las probetas extrusionadas con la arcilla EC5, en las que se produce una disminución de la densidad entre las probetas cocidas a 700°C y 800°C, un ligero aumento entre 800° y 900°C, y de nuevo una ligera disminución entre 900° y 1000°C.

Los valores más altos de densidad se dan en las probetas cocidas a 700°C, salvo en las probetas de La Sagra en las que los valores más altos tienen lugar a 1000°C. Los valores más bajos de densidad dependen del tipo de probetas, ya que en las de la Sagra y en las de la Ermita de la concepción manuales los mínimos se encuentran a 700° y 800°C, pero en general para el resto de probetas los mínimos de densidad se producen a 900° y fundamentalmente a 1000°C.

Los valores más altos de densidad se obtienen, con diferencia, en las probetas elaboradas con arcillas de La Sagra (SG) tanto en extrusionadas como manuales, con densidades máximas de 2,45 gr/cm<sup>3</sup> y 2,11 gr/cm<sup>3</sup> en las cocciones a 1000°C. Las siguientes probetas con mayores densidades son las EB1 con 1,89 gr/cm<sup>3</sup> en las probetas extrusionadas y cocidas a 800°C, y con 1,83 gr/cm<sup>3</sup> en las probetas manuales y cocidas a 700°C y 1000°C. Le siguen las probetas extrusionadas SB5, con valores máximos de 1,84 gr/cm<sup>3</sup> a 700°C, y cuyas equivalentes manuales presentan valores de 1,63% también a 700°C, aunque este porcentaje es menor que el obtenido por ejemplo en las probetas extrusionadas con las arcillas EC5 y EC6, que presentan máximos de 1,71 gr/cm<sup>3</sup> y 1,79 gr/cm<sup>3</sup> a 700°C, sin embargo, los valores de sus equivalentes manuales son menores que los de las probetas manuales de SB5.

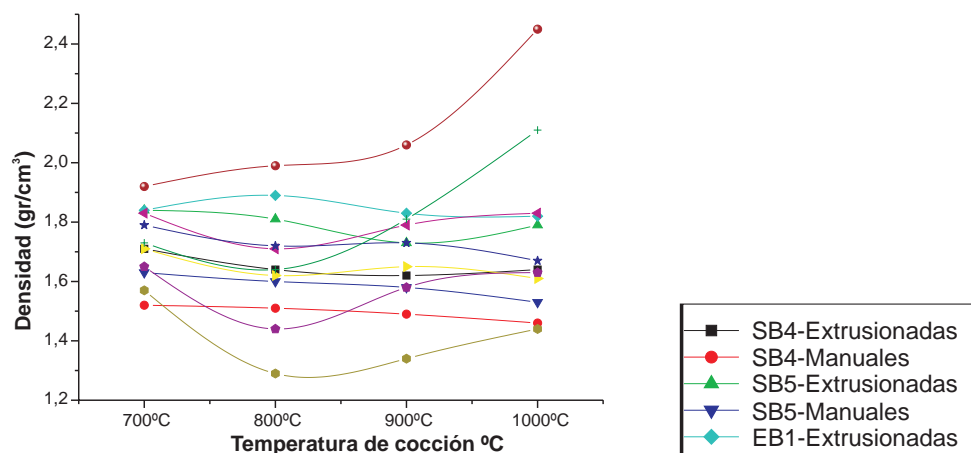
Los porcentajes más bajos de densidad se obtienen en las probetas manuales elaboradas con las arcillas EC5 y SB4, con valores mínimos de 1,29 gr/cm<sup>3</sup> y 1,46 gr/cm<sup>3</sup> en las cocciones a 800°C en el primer caso, y a 1000°C en el segundo. Sus equivalentes extrusionadas tienen valores algo mayores, con un máximo de 1,61 gr/cm<sup>3</sup> en la cocción de EC5 a 1000°C, y un mínimo de 1,62 gr/cm<sup>3</sup> a 900°C.

Se deduce que una mayor compactación de la pasta cerámica y una composición no calcárea de la materia prima produce mayor densidad de las probetas cocidas (valores más altos en probetas no calcáreas SG y EB1), que por lo general, aumenta con la temperatura de cocción hasta 1000°C. En composiciones originalmente calcáreas, se obtienen menores densidades del producto cerámico, cuyos valores máximos se obtienen antes de la temperatura de descomposición de los carbonatos. La Fig. 4.4-5 muestra los gráficos en los que se representa la densidad, la porosidad y el diámetro medio de poro de todas las probetas.

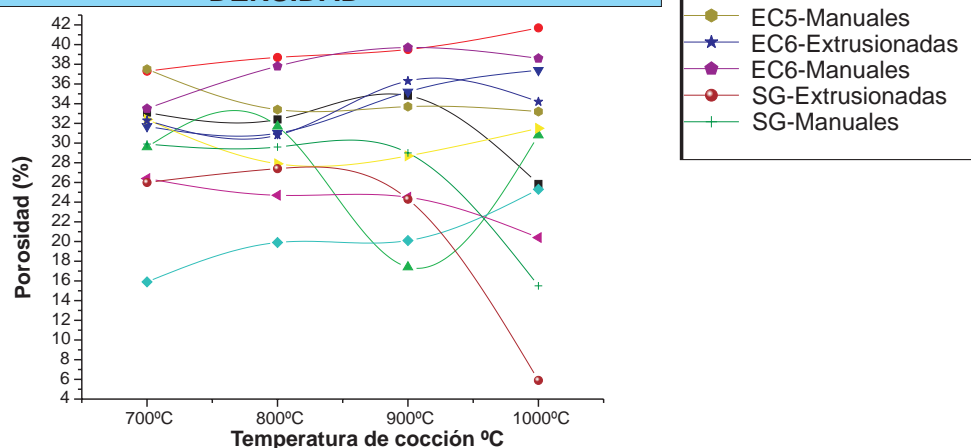
La porosidad siempre es menor en las probetas extrusionadas que en las elaboradas manualmente, aunque hay una excepción con las probetas extrusionadas de arcilla EB1 y cocidas a 1000°C, en las que este valor es ligeramente superior al de sus equivalentes manuales. En función del tipo de arcilla empleada en la fabricación de las probetas y del tipo de elaboración, extrusionado o manual, su porosidad aumenta o disminuye con el incremento de la temperatura de cocción. Así, en las probetas EB1 extrusionadas y en las SB4, SB5 y EC6 manuales, se produce un aumento progresivo de la porosidad a medida que se incrementa la temperatura de cocción desde 700° a 1000°C, con la excepción de este último tipo de probetas en las que de 900° a 1000°C la porosidad disminuye ligeramente. En las probetas manuales EB1, y en manuales y extrusionadas SG ocurre al contrario, es decir se produce una disminución progresiva de la porosidad con el incremento de temperatura de cocción, con la excepción de las probetas extrusionadas SG en las que la porosidad aumenta ligeramente, y es partir de esta temperatura cuando comienza a disminuir de forma gradual. En el resto de probetas, tanto manuales o extrusionadas, la porosidad incrementa o disminuye en función de la temperatura de cocción, es decir no varía de forma progresiva. Así, en las probetas SB4 manuales y las EC6 extrusionadas se producen disminuciones de la porosidad en las cocciones entre 700°C y 800°C, ligeros aumentos entre 800° y 900°C, y de nuevo disminuciones entre 900° y 1000°C.

En las probetas extrusionadas con la arcilla SB5 ocurre exactamente al contrario. Por último, en las probetas extrusionadas elaboradas con las arcillas EC5, la porosidad disminuye entre 700° y 800°C y a partir de esta temperatura comienza a aumentar hasta 1000°C. En cambio en sus equivalentes manuales, también disminuye entre 700° y 800°, pero a continuación la porosidad se mantiene casi constante hasta 1000°C.

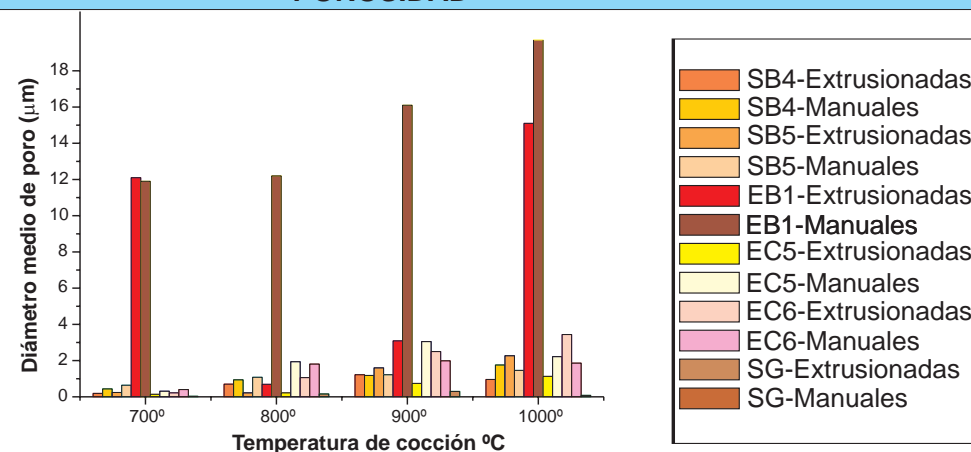
## ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN TECNOLÓGICA PROBETAS DE LABORATORIO



### DENSIDAD



### POROSIDAD



### DIÁMETRO MEDIO DE PORO

**Figura 4.4-5.** Propiedades tecnológicas (densidad, porosidad y diámetro medio de poro) de las probetas de arcilla cocidas a diferentes temperaturas.

Respecto a las temperaturas de cocción en las que los valores de porosidad son mayores o menores, no se puede generalizar porque depende del tipo de probetas; hay un mayor número cuya porosidad es más alta en las cocciones a 700°C, y menores a 1000°C. Así, en función del tipo de probetas, los valores más altos de porosidad de agua se obtienen, en las probetas manuales elaboradas con las arcillas SB4, que presentan casi un 42% de porosidad a 1000°C, mientras que sus equivalentes extrusionadas tienen un 35% a 900°C. Le siguen las probetas manuales elaboradas con las arcillas EC6 con una porosidad máxima de casi un 40% a 900°C, cuyas equivalentes extrusionadas tienen unos valores máximos de 36%, también a 900°C. Las siguientes probetas con mayores porcentajes de porosidad son las elaboradas con las arcillas EC5, con una porosidad máxima de casi un 38% a 700°C, cuyas equivalentes extrusionadas tienen unos valores máximos de 32% también a 700°C.

Los porcentajes más bajos de porosidad se obtienen en las probetas extrusionadas con las arcillas EB1, con valores mínimos de porosidad de casi un 16% a 700°C, y cuyas equivalentes manuales tienen un 20,4% a 1000°C. Las otras probetas que presentan los porcentajes más bajos de porosidad, son las extrusionadas con las arcillas SG, con un mínimo de 5,9% a 1000°C (valor mucho más bajo que el mínimo obtenido en EB1, pero la media de porosidad obtenida para todas las cocciones es ligeramente superior). Sus equivalentes manuales tienen unos mínimos de 15,5%, también a 1000°C.

A partir de esto también se infiere que, un producto cerámico presenta un porcentaje de porosidad mayor, con máximos a temperaturas de cocción de 900° y 1000°C, cuando su materia prima es originalmente calcárea. Mientras que si no contiene carbonatos, los porcentajes de porosidad por lo general serán menores a estas mismas temperaturas, salvo que se trabaje con una arcilla no calcárea extrusionada y con una granulometría más gruesa (caso de EB1 extrusionada), en cuyo caso los mínimos de porosidad se producen a 700°C, y se incrementa progresivamente con la temperatura de cocción hasta 1000°C.



En general el diámetro medio de poro, es menor en las probetas extrusionadas que en las manuales, aunque existen algunas excepciones, como es el caso de las probetas de San Bernardo (SB4 y SB5), las de la Ermita de la Concepción (EC6) y las de La Sagra (SG) cocidas a 900°C, que es ligeramente superior en las probetas elaboradas con arcilla extrusionada. Las probetas extrusionadas SB5 y EC6 cocidas a 1000°C, también tienen un diámetro medio de poro mayor que sus equivalentes manuales.

Generalmente, el diámetro medio de poro aumenta con el incremento de la temperatura de cocción, tanto en las probetas extrusionadas como en las manuales, aunque se producen algunas excepciones como en las probetas extrusionadas con las arcillas SB4 y SG, y en las manuales elaboradas con las arcillas EC5 y EC6, en las que éste disminuye ligeramente de 900° a 1000°C. Otra excepción, se produce en las probetas extrusionadas con las arcillas SB5 y EB1, en las que el diámetro de poro disminuye de 700°C a 800°C, aunque a partir de esta temperatura comienza a incrementarse hasta 1000°C, como ocurre en el resto de las probetas.

Por lo tanto, contando con estas excepciones, en función de la temperatura de cocción, en general los valores más altos de diámetro medio tienen lugar en las probetas cocidas a 1000°C, ya sean manuales o extrusionadas, y los valores más bajos tienen lugar en las probetas cocidas a 700°C.

En función del tipo de probetas, los valores más altos de diámetro medio de poro se obtienen en las elaboradas con las arcillas EB1, con valores máximos de 19,7µm a 1000°C en las probetas manuales, y de 15,1µm en las extrusionadas, ambas cocidas a 1000°C. Le siguen las probetas extrusionadas con las arcillas EC6, con máximos de 3,44µm a 1000°C, y de 1,99µm a 900°C, en las probetas manuales. Las otras probetas con valores altos de diámetro medio de poro, son las elaboradas manualmente con las arcillas EC5, con máximos de 3,05µm a 900°C, y cuyas equivalentes extrusionadas presentan valores de 1,13µm a 1000°C.

Los porcentajes más bajos de diámetro medio de poro tienen lugar en las probetas SG, extrusionadas y manuales, con mínimos de 0,03µm y de 0,05µm a 700°C. Le siguen las probetas elaboradas con las arcillas SB4, con mínimos de 0,7µm a 800°C, en las probetas extrusionadas, y de 0,44µm a 700°C en las manuales.

De esto se deduce que los valores más elevados de diámetro medio de poro se originan en probetas elaboradas con una arcilla de granulometría más gruesa (EB1) y con poca compactación, y con valores máximos a temperaturas de 900° y 1000°C. Los valores más bajos se obtienen en arcillas con una granulometría más fina (SG) y con mínimos a 700°C. Por lo que por lo general, el diámetro medio de poro aumenta con el incremento de la temperatura de cocción.

(III) Probetas elaboradas con arcillas históricas y con arcillas comerciales actuales

Existe una gran diferencia entre los valores de las propiedades físicas obtenidos en las probetas elaboradas con las arcillas históricas y en los de las probetas elaboradas con arcillas comerciales de la Sagra, tanto extrusionadas como manuales, ya que los valores de resistencia a flexión son mucho más altos y los de absorción y succión mucho más bajos, en estas últimas. Por otro lado, la densidad también es mayor en las probetas de la Sagra (SG). La porosidad es algo inferior a la de las otras probetas, aunque ligeramente superior a las de EB1, salvo en las probetas SG cocidas a 1000°C, en las que la porosidad es menor en todos los casos. Por último, su diámetro medio de poro en general es mucho menor. Todas estas diferencias en las propiedades físicas, hídricas y mecánicas se acentúan, cuando las probetas de la Sagra (SG) están cocidas a 1000°C

## 5. CONCLUSIONES

***Sobre los ladrillos de edificios históricos de Toledo, se concluye que:***

1. Existen ladrillos romanos, islámicos, románico-mudéjares, neoclásicos y contemporáneos con diferentes composiciones, formatos y colores, ubicados en distintos emplazamientos, enterrados y subaéreos, que presentan diversos tipos y grados de alteraciones, y temperaturas de cocción que oscilan entre 700° y 1000°C.
2. La presencia de calcita, dolomita, illita, gehlenita, diopsido, así como la neoformación de gehlenita y diópsido en recocidos de ladrillos, indican que sus materias primas eran illítico-calcáreas. Excepto en los ladrillos romanos elaborados con arcillas sin calcita, ya que no tienen gehlenita ni tampoco se desarrolla durante los recocidos, pero sí contienen y/o forman hematites y diopsido.
3. La presencia y/o el desarrollo de determinadas fases minerales en los recocidos de las muestras de ladrillos históricos a 700°, 800°, 900° y 1000°C ha servido para estimar su temperatura de cocción: (I) muestras cocidas muy por encima de los 900°C, sin illita y con gehlenita y diopsido; (II) muestras cocidas ligeramente por encima de los 900°C, con illita, gehlenita y diopsido; (III) muestras cocidas ligeramente por debajo de los 900°C, con gehlenita, illita, hematites y sin diopsido; (IV) muestras cocidas ligeramente por encima de los 800°C, sin diopsido y con gehlenita, illita y con o sin calcita primaria o secundaria, pero sin dolomita primaria; (V) muestras cocidas muy por debajo de los 800°C, sin aluminosilicatos ni silicatos neoformados (gehlenita y diopsido), con illita, calcita y dolomita primarias; (VI) muestras que no contienen gehlenita, y tampoco se forma con los recocidos, debido a una composición original sin calcita. La presencia o ausencia de diopsido e illita se ha utilizado para asignar temperaturas de cocción: (a) muy por encima de los 900°C, con diopsido y sin illita; (b) justo por encima de los 900°C, con diopsido, illita y hematites; (c) por debajo de los 900°C, con illita, y con la formación de diopsido y hematites a partir del recocido a 900°C.

4. La calcita y dolomita no pueden ser utilizadas como indicadores de la temperatura de cocción sin identificar primero su origen primario o secundario, para ello, la microscopía es de gran utilidad, ya que permite observar cristales de calcita primaria, y secundaria rellenando poros o fisuras. También se ha comprobado que en los ATD, cuando el mínimo endotérmico de la reacción de descomposición de la calcita se produce antes de los 800°C, su origen es secundario, y cuando ocurre por encima de 800°C, la calcita es primaria. Esto es debido a un mayor grado de cristalinidad cuando la calcita es primaria, retardándose así su descomposición.

5. La luminiscencia de estimulación óptica utilizando el método de "Post-IR blue OSL" es un método preciso, rápido y eficaz, y que además no requiere la compleja y delicada preparación tradicional de muestras, para calcular la dosis equivalente en la determinación de la edad de los ladrillos históricos. Los resultados de las muestras analizadas en Oxford coinciden aproximadamente con los de las fuentes arqueológicas basadas en el estilo arquitectónico.

6. La mayoría de los ladrillos históricos, exceden el valor del 16% de absorción de agua que se establece como límite en las especificaciones de la Norma UNE 67-019-96. Las muestras con composiciones no calcáreas y fundamentalmente illíticas, presentan valores inferiores. Los porcentajes de succión de agua son todos muy bajos, y fluctúan entre 0,05% y 0,3%. La resistencia a compresión es media y alta, con unos valores comprendidos entre 134 y 398 daN/cm<sup>2</sup>. Los porcentajes de porosidad oscilan entre 20% y 40%, y los diámetros medios de poro entre 0,04 y 0,61 μm.

7. Los ladrillos procedentes de excavaciones cocidos a elevadas temperaturas (>900°C) y fabricados con arcillas no calcáreas, presentan mejores propiedades físicas, una matriz vitrificada y escasas huellas de alteración. Sin embargo, los cocidos a temperaturas intermedias (>y<800°C) de composiciones originalmente calcáreas, exhiben un buen estado de conservación, excepto cuando han sufrido excesiva humedad y su composición original además de carbonatos contenía abundantes esmectitas.

**8.** Los ladrillos expuestos a condiciones sub-aéreas, emplazados en muros exteriores e interiores, patios y sótanos, con una elevada temperatura de cocción ( $>900^{\circ}\text{C}$ ) y de composición predominantemente calcárea, también presentan un buen estado de conservación, con una alta resistencia a compresión. Por el contrario, los ladrillos de pisos superiores dentro del edificio, con temperaturas de cocción por encima de  $800^{\circ}\text{C}$  y composición igualmente calcárea, están peor conservados.

**9.** La microscopía electrónica de barrido ha permitido clasificar distintos tipos de huellas de alteración en los ladrillos históricos. Así, según el tipo de proceso implicado se han distinguido dos tipos diferentes de alteraciones: (a) Físico-químicas: (i) fisuras, grietas y fracturas, cuyo origen se debe a materias primas y/o metodologías de fabricación inadecuadas y/o a procesos posteriores a la cocción por estrés mecánico o térmico en la fachada del edificio; (ii) corrosiones y disoluciones; los minerales más afectados por estos procesos son calcita y feldespatos; (iii) procesos de re-cristalización, principalmente calcita y yeso y fluorescencias salinas.; (b) Biológicas: (i) depósitos orgánicos como esporas, hifas de hongos, restos de diatomeas, bacterias, etc, (ii) bio-precipitaciones debidas a la interacción de estos depósitos orgánicos y los minerales que conforman el ladrillo, como micro-nódulos de manganeso y algas calcificadas.

**10.** Aunque los mecanismos de alteración físico-químicos y biológicos, en el interior del sistema poroso, pueden deteriorar la estructura del ladrillo. Sin embargo, algunas veces mejoran sus propiedades físicas, disminuyendo la absorción y succión de agua mediante procesos de disolución, re-cristalización y cementación, incrementando su resistencia. Estos procesos son más frecuentes en muestras calcáreas sometidas a condiciones de enterramiento que han protegido a los ladrillos de las variaciones atmosféricas.

***Sobre localización y caracterización de arcillas históricas y actuales de Toledo, se concluye que:***

1. Existe una buena concordancia entre la documentación histórica sobre emplazamientos de antiguas canteras de Toledo, hallazgos de restos de tejas, topografías deprimidas cubiertas, existencia de niveles fluviales de arcilla y buenos accesos y cercanía al centro de ciudad.
2. Las arcillas con las que se fabricaron la mayoría de los ladrillos históricos proceden de la llanura aluvial del Tajo: (a) Ribera Sur, al Oeste de la ciudad, de mineralogía principalmente illítica y carbonatada, de color marrón, que adquieren una tonalidad naranja salmón en la cocción. (b) Ribera Sur, al Este de la ciudad, predominantemente illítica-esmectítica y carbonatada, de color original marrón claro y con color de cocción rosa salmón claro y beige – crema.
3. Las muestras de ladrillos romanos se fabricaron con las arcillas terciarias (miocenas) correspondientes a la «Formación Arenas Gruesas Rojas», caracterizadas por una mineralogía principalmente illítica-esmectítica y no carbonatada, con color original sin cocer rojizo. Adquieren una tonalidad roja intensa en la cocción.
4. Los análisis químicos de elementos traza, como Zn, Y, Ba, Zr, Sr y Ba por fluorescencia de rayos X, y de minerales pesados, como granates, circones, ilmenitas o rutilos por microsonda electrónica, realizados en ladrillos históricos y en las arcillas de las posibles canteras de procedencia, han permitido correlacionarlos.
5. En las arcillas históricas muestreadas se ha detectado una más goethita e ilmenita que en los ladrillos históricos en los que aparecen hematites y pseudorutilos, ausentes en las muestras de arcilla. La cocción ha deshidratado la goethita en la pasta cerámica, formando hematites en el ladrillo ya cocido. El rutilo presente sólo en las muestras de arcilla se ha transformado en pseudorutilo durante la cocción. La exsolución térmica de ilmenita forma pseudorutilo y hematites.
6. La arcilla comercial de La Sagra pertenece a la cantera de la fábrica HDR en la localidad de Cobeja que geológicamente se encuentra en la «Formación de Arcillas



Rojas de la Sagra», también se caracteriza por una mineralogía illítica-esmectítica y no carbonatada. Su color original sin cocer es gris parduzco, y adquiere una coloración roja intensa con la cocción.

7. Desde el Covento de San Bernardo (al Oeste de la ciudad de Toledo) y de oeste a este, las arcillas de la llanura aluvial cuaternaria muestran un aumento en la proporción de feldespatos alcalinos, dolomitas, esmectitas y caolinitas y una disminución en la proporción de cuarzo, plagioclasas, calcita e illita. Desde la Ermita de la Concepción (al Este de la ciudad de Toledo) y de sur a norte hasta Cobeja, las arcillas muestran un aumento de plagioclasas e illitas y una disminución en la proporción de feldespatos alcalinos, calcita, dolomita y esmectitas. Los porcentajes de cuarzo y caolinitas se mantienen.

8. Todas las arcillas analizadas presentan una plasticidad óptima para su moldeo. El incremento en el índice de plasticidad se debe al importante contenido en esmectitas, y su reducción se produce por aumento de cuarzos, feldespatos y carbonatos.

***Sobre la comparación de probetas experimentales de arcilla manuales y extrusionadas, se concluye que:***

1. Las probetas elaboradas por extrusión tienen mayores resistencias a flexión y densidad, y una porosidad, diámetro medio de poro, absorción y succión de agua menor, que las probetas elaboradas manualmente.

2. Los valores de resistencia a flexión de las probetas aumentan con el incremento de la temperatura de cocción hasta 1000°C, aunque no de forma progresiva ya que depende de la composición original de la materia prima y de la temperatura de cocción. En las probetas elaboradas con arcillas carbonatadas, illíticas y esmectíticas los valores más altos de resistencia a flexión se obtienen a 800°C, y los más bajos a 700°C. Las probetas extrusionadas y manuales, elaboradas con arcillas de la Sagra (illítica-esmectítica no carbonatada y de granulometría muy fina) alcanzan los valores máximos de resistencia a flexión en las cocciones a 1000°C: de 337 kg/cm<sup>2</sup> en extrusionadas y 200 kg/cm<sup>2</sup> en las manuales, ambos valores son muy superiores a los obtenidos con arcillas históricas.

3. Los menores porcentajes de absorción de agua se obtienen con mayores compactaciones de la pasta cerámica y con arcillas no carbonatadas. En composiciones originalmente calcáreas, la absorción de agua es mayor cuando las arcillas son illítico-esmectíticas, en lugar de solo illíticas. Los valores más bajos de absorción de agua se obtienen a temperaturas inferiores a la de la descomposición total de los carbonatos, es decir, entre 700° y 800°C, mientras que en composiciones no calcáreas ocurre a la inversa, los valores más bajos de absorción se producen entre 900° y 1000°C.

4. Una mayor compactación de la pasta cerámica y una composición illítico-esmectítica y no calcárea de la materia prima produce una mayor densidad de las probetas después de la cocción, y aumenta con la temperatura de cocción hasta 1000°C. En composiciones originalmente calcáreas, se obtienen menores densidades del producto cerámico, cuyos valores máximos aparecen antes de la temperatura de descomposición de los carbonatos.

5. Un ladrillo tiene mayor porosidad, con máximos de cocción a 900° y 1000°C, cuando su materia prima es originalmente calcárea. Por el contrario, cuando no tiene carbonatos, los porcentajes de porosidad son menores a estas mismas temperaturas, excepto con una arcilla no calcárea extrusionada y con una granulometría más gruesa, en cuyo caso los máximos de porosidad también se producen a 1000°C.

6. El diámetro medio de poro, aumenta con el incremento de la temperatura de cocción, tanto en las probetas extrusionadas como en las manuales, con valores máximos a temperaturas de 1000°C, y más elevados cuanto mayor es la granulometría de la arcilla.

***Sobre comparación de probetas experimentales manuales y ladrillos históricos, se concluye que:***

1. Las propiedades físicas, hídricas y mecánicas de los ladrillos históricos han mejorado con el tiempo, debido a procesos de cementación calcárea que han disminuido su porosidad y absorción de agua, y han incrementado su resistencia.

2. La mayoría de las muestras de ladrillos históricos han sufrido una disminución de los porcentajes de absorción de agua entre 0,3% y 15,3%, y de los porcentajes de succión de agua entre 0,02% y 0,67%. Los diámetros medios de poro han disminuido en todos los casos entre 0,3  $\mu\text{m}$  y 16  $\mu\text{m}$  y los porcentajes de porosidad en general han aumentado entre 0,4% y 10%, mientras que los valores de densidad no han sufrido apenas cambios. La resistencia a flexión de los ladrillos históricos se ha visto incrementada en la mayoría de los ladrillos, con un aumento entre 12 y 80  $\text{kg/cm}^2$ . Hay dos muestras que han experimentado un ligero descenso, entre 0,3 y 1,3  $\text{kg/cm}^2$ .

3. Se propone a los fabricantes de ladrillos y de cerámica estructural sumergir en agua los productos cerámicos con composiciones carbonatadas, para que sus propiedades físicas (menor porosidad), hídricas (menor absorción y succión de agua) y mecánicas (mayor resistencia), mejoren en función del tiempo de inmersión en agua. El agua es el vector de transporte del  $\text{CO}_2$  que carbonata la portlandita cuando entra a través de la porosidad del ladrillo. Elevadas temperaturas de agua aceleran la calcitización apantallando la porosidad e impidiendo el flujo de agua con  $\text{CO}_2$  produciendo una baja carbonatación final. Es preferible ahorrar energía y utilizar temperaturas ambientales. A su vez, una mayor porosidad favorece mayores tasas de carbonatación, ya que se permite una mayor difusión del  $\text{CO}_2$  y almacenamiento de agua.

***Sobre comparación de probetas elaboradas con arcillas históricas y actuales, se concluye que:***

1. En las probetas elaboradas con las arcillas comerciales de la Sagra, tanto extrusionadas como manuales, los valores de resistencia a flexión y densidad son mucho más altos, y los de porosidad, diámetro medio de poro, absorción y succión mucho más bajos. Todas estas diferencias en las propiedades físicas, hídricas y mecánicas se acentúan, cuando las probetas están cocidas a 1000°C.

***Sobre la elaboración de ladrillos de sustitución en edificios históricos de Toledo, se concluye que:***

1. La elaboración de ladrillos de sustitución se debe realizar con un material muy similar, desde todos los puntos de vista: (a) estético (dimensiones, textura y color), (b) composicional (mineralogía y temperatura de cocción) y tecnológicas (propiedades físicas, hídricas y mecánicas) para evitar incompatibilidades de materiales y una aceleración de la degradación.
2. Conocida la composición mineralógica de las arcillas de las canteras de procedencia se pueden determinar los porcentajes de aditivos que hay que añadir a una arcilla diferente para lograr las características deseadas en los ladrillos reproducidos. Por tanto, si la extracción de grandes cantidades de arcillas históricas es complicada, se puede utilizar una arcilla comercial con una composición y proporción de filosilicatos parecida, y añadir desgrasantes (cuarzo y feldespatos), carbonatos (calcita y dolomita), o filosilicatos (illita, esmectita o caolinita).
3. En las dimensiones finales de los ladrillos sustitutivos, hay que tener en cuenta las contracciones y dilataciones producidas en la arcilla durante el secado y durante la cocción, ya que las dimensiones iniciales pueden variar en función de la composición de la arcilla y de la temperatura de cocción.
4. Se deben tener en cuenta las siguientes **PROPIEDADES Y RECETAS PARA ELABORACIÓN DE LADRILLOS SUSTITUTIVOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:**

**4.1. Dimensiones, textura y color de los ladrillos que se quiere reproducir:**

Se han establecido tres grandes grupos de ladrillos históricos con las siguientes medidas de soga, tizón y grueso: I) AL1, AL2, SCL, COR, CG2 y CG3 (274-280mm x 187-190mm x 30-36mm); II) CDO, FAT, AL3 (301-305mm x 206-207mm x 51-54 mm); III) RFA, CAB, CAH, SEM, DIP y CG1; sus dimensiones no encajan en ninguno de los grupos anteriores, por lo que para reproducirlos se deben hacer moldes especiales para cada uno.

Se han establecido tres grupos de ladrillos históricos dependiendo de su textura y color: I) CDO, COR, SCL, AL1 - beige-crema y rosa salmón claro, con textura fina; II) DIP, FAT, CG3, AL3 - rosa salmón claro, con textura fina y algunos granos de tamaño medio; III) CG2, CG1, y AL2 - naranja salmón, rojo pálido y marrón, y textura fina; IV) SEM, RFA, CAB y CAH – naranjas, rojos y granate-marrón oscuro, con textura de grano grueso.

#### **4.2. Composición mineralógica y temperatura de cocción de los ladrillos a reproducir:**

Se han identificado dos grandes grupos de ladrillos en función de su composición mineralógica: I) illítico-calcáreos; II) illítico- no calcáreos, y sus temperaturas de cocción oscilan entre 700º y 1000ºC

Se deben utilizar arcillas con las que se obtengan unas composiciones similares a las de los ladrillos históricos que se quieren reproducir, cociéndolas a la temperatura estimada para estos ladrillos, entre 700 y 1000ºC, utilizando moldes con dimensiones apropiadas, teniendo en cuenta las medidas de los ladrillos y las contracciones de secado y cocción de las arcillas, y empleando métodos de fabricación manual, para obtener propiedades tecnológicas similares, o mediante extrusión, mejorando así estas propiedades.

#### **4.3. Dimensiones de los moldes y color de cocción de arcillas:**

Para obtener ladrillos de sustitución con las dimensiones de los ladrillos históricos AL1, AL2, SCL, COR, CG2 y CG3 se deben utilizar moldes con unas medidas mínimas de 274-280 x 187-190 x 30-36mm, y para los ladrillos históricos CDO, FAT, AL3 se deben utilizar moldes con dimensiones mínimas de 301-305 x 206-207 x 51-54 mm. En los ladrillos DIP, CDO, SEM, RFA, CAH y CAB se utilizarán moldes especiales.

Los colores que se deben obtener van a depender de la composición de la arcilla, pero de antemano los ladrillos de sustitución deben tener colores que varíen desde el crema-beige, rosa salmón, naranja salmón, marrón y rojo, cuya tonalidad será más oscura o más clara en función de la temperatura de cocción.

#### **4.4. Recetas de elaboración de ladrillos sustitutivos con arcillas de antiguas canteras:**

Las arcillas con las que se fabricaron los ladrillos históricos, tienen las siguientes composiciones: (i) íltico – calcáreas; (ii) íltico - esmectítico – calcáreas; (iii) íltico – esmectítico no calcáreas.

Arcilla SB4: cuarzo (14%), feldespatos alcalinos (<5%), plagioclasas (<5%), calcita (16%), dolomita (7%), filosilicatos (56%), siendo la composición de estos últimos: illitas (56%) y caolinitas (indicios). Para fabricar ladrillos tipo AL2, habría que cocer alrededor de 700°C, y para los ladrillos tipo CG1 y CG2, habría que cocer a 900°C.

Arcilla SB5: cuarzo (17%), feldespatos alcalinos (5%), calcita (25%), dolomita (6%), filosilicatos (47%), siendo la composición de estos últimos: illitas (47%). Para fabricar ladrillos tipo CG3, habría que cocer alrededor de 800°C.

Arcilla EC5: cuarzo (7%), feldespatos alcalinos (14%), calcita (11%), dolomita (10%), filosilicatos (58%), siendo la composición de estos últimos: esmectitas (25%), illitas (25%) y caolinitas (8%). Para fabricar ladrillos tipo SCL, habría que cocer casi a 1000°C, y para los ladrillos tipo AL1 habría que cocer a 900°C.

Arcilla EC6: cuarzo (8%), feldespatos alcalinos (14%), plagioclasas (10%), calcita (11%), dolomita (10%), filosilicatos (47%), siendo la composición de estos últimos: esmectitas (14%), illitas (22%) y caolinitas (11%). Para fabricar ladrillos tipo FAT y AL3, habría que cocer a 800°C, para los ladrillos tipo DIP, habría que cocer a 900°C, y para los ladrillos tipo CDO y COR, habría que cocer a casi 1000°C.

Arcilla EB1: cuarzo (6%), plagioclasas (17%), dolomita (5%), filosilicatos (72%), siendo la composición de estos últimos: esmectitas (42%), illitas (23%) y caolinitas (7%). Para fabricar ladrillos tipo CAB, habría que cocer alrededor de 850°C, para los ladrillos tipo RFA y SEM, habría que cocer a 900°C, y para los ladrillos tipo CAH, habría que cocer a casi 1000°C.

A partir de la composición mineralógica de las arcillas de las antiguas canteras se conoce que porcentaje de determinados componentes hay que adicionar a un determinado tipo de arcilla. Se debe buscar una arcilla comercial con una composición y proporción de filosilicatos parecida, y a partir de aquí será más fácil añadir desgrasantes (cuarzo y feldespatos) o carbonatos (calcita y dolomita).



#### **4.5. Recetas para elaboración de ladrillos sustitutivos adecuando arcillas comerciales:**

Se propone, el uso de una arcilla comercial de La Sagra, con una composición mineralógica formada por: cuarzo (6%), feldespatos alcalinos (9%), plagioclasas (10%), filosilicatos (75%), siendo la composición de estos últimos: esmectitas (32%), illitas (35%) y caolinitas (8%). Esta arcilla se puede utilizar para elaborar ladrillos de sustitución basados en las arcillas EC y EB, ya que tienen la composición básica de estas mismas arcillas. Tan sólo habría que adicionarlas con determinadas cantidades de calcita y dolomita. La utilización de esta arcilla mejorará las propiedades, físicas, hídricas y mecánicas, ya que inicialmente sus propiedades son mucho mejores que las de los ladrillos elaborados con las arcillas históricas. Para obtener unos ladrillos similares a los históricos elaborados con las arcillas SB, no se puede utilizar la arcilla SG, puesto que estas contienen abundantes cantidades de esmectitas. Habría que localizar otra arcilla comercial sin esmectitas y con un porcentaje de illita similar a las arcillas SB (muy abundantes en la región de La Sagra), ya que aunque no contengan carbonatos, estos se pueden adicionar en la misma proporción que en las arcillas históricas.

Para conseguir ladrillos elaborados con la arcilla EC5 (ladrillos SCL y AL1) se debe añadir un 27% de aditivo (11% calcita + 10% dolomita + 5% feldespatos alcalinos + 1% cuarzo). Puesto que el 73% restante es arcilla SG, la composición final será: 11% calcita + 10% dolomita + 12% feldespatos alcalinos + 7% plagioclasas + 55 de filosilicatos (24% esmectitas + 25% illitas + 6% caolinita).

Para conseguir ladrillos elaborados con la arcilla EC6 (ladrillos FAT, AL3, DIP, COR y CDO) se debe añadir un 37% de aditivo (11% calcita + 10% dolomita + 8% feldespatos alcalinos + 3% cuarzo + 5% de caolinita). Como el 63% restante es arcilla SG, la composición final será: 11% calcita + 10% dolomita + 14% feldespatos alcalinos + 6% plagioclasas + 50 de filosilicatos (20% esmectitas + 22% illitas + 8% caolinita).

Para conseguir ladrillos elaborados con la arcilla EB1 (ladrillos RFA, CAB y CAH) se debe añadir un 33% de aditivo (5% dolomita + 7% plagioclasea + 20% esmectitas + 1% de caolinita). Debido a que el 33% restante es arcilla SG, la composición final será: 4% cuarzo + 5% dolomita + 6% feldespatos alcalinos + 14% plagioclasas + 71 de filosilicatos (42% esmectitas + 23% illitas + 6% caolinita).

## 6. BIBLIOGRAFÍA

**Abeyratne M.** (1994). *TL dating of Sri-Lankan archaeological sites*. Quaternary Science Reviews. Vol.13; No.5-7, pp.585-588.

**Adan-Bayewitz D., Asaro F., Giauque R.D.** (1999). *Determining pottery provenance of a new high-precision x-ray fluorescence meter and comparison with instrumental neutron activation analysis*. Archaeometry. Vol.41; Part 1, pp.1-24.

**Aires-Barros L.** (2000). *Modes and Mechanisms of rock weathering*. In: Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities. 5<sup>th</sup> International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Seville, pp.3-6.

**Aitken, M.J.** (1985). *Thermoluminescence Dating*. Academic Press, 359 pp.

**Alia JM., Edwards HGM, García-Navarro FJ., Parras-Armenteros J., Sanchez-Jiménez CJ.** (1999). *Application of FT-Raman spectroscopy to quality control in brick clays firing process*. Talanta. Vol.50; No.2, pp.291-298.

**Alvarez R.P., Van Espen P.J.M., Pla R.R., Rossi E.M., Delgado R.A., Torres P.P.G., Gonzalez M.C.** (2003). *Compositional classification of archaeological pottery based on INAA and SEM-EDX*. Journal of Trace and Microprobe techniques. Vol.21; No.4, pp.677-695.

**Alvarez de Buergo B.M.** (1997). *Caracterización, alteración medioambiental y restauración en paramentos del patrimonio arquitectónico*. Cedex, Ministerio de Fomento, Madrid, 303 pp.

**Antonelli F, Cancelliere S, Lazzarini L.** (2002). *Minero-petrographic characterisation of historic bricks in the Arsenale, Venice*. Journal of Cultural Heritage. Vol.3; No.1, pp. 59-64.

**Anzano J.M., Villoria M.A., Gornushkin I.B., Smith B.W., Winefordner J.D.** (2002). *Laser-induced plasma spectroscopy for characterization of archaeological material*. Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy. Vol.47; No.5, pp.134-140.

**Ariño X., Gomez-Bolea A., Saiz-Jimenez C.** (1997). *Lichens on Ancient Mortars*. International Biodeterioration & Biodegradation. Vol. 40; No.2 4, pp.217-224.

**Ascaso C., Wierzechos J., Delgado Rodriguez J.** (2000). *In situ studies of microorganisms biodeterioration action and direct evaluation of biocide effects*. In: Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities. 5<sup>th</sup> International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Seville, pp. 153-154.

- Assal H.H., Hassan H.S., Abd El-Ghafour N.G.** (1999). *Building bricks from calcareous clays*. Silicates Industriels. Vol.64; No.9-10, pp.145-151.
- Atcholi K.E., Padayodi E., Perreux D., Vantomme J.** (2000). *Measurement of the porosity in clay matrixes cooked between 500 degrees C and 1060 degrees C by non-destructive control: Porosimetry to water*. Emerging Technologies in NDT, pp.283-289.
- Bailliff I.K. & Holland N.** (2000). *Dating bricks of the last two millennia from Newcastle upon Tyne: a preliminary study*. Radiation Measurements. Vol 32; No.5-6, pp. 615-619.
- Bain J.A. & Highley D.E.** *Regional appraisal of clay resources. A challenge to the clay mineralogist*. Proc.Int.Clay Conf.AIPEA, Oxford, 1966, pp.437-447.
- Bakraji E.H., Toman I., Sarhil A., Al-Somel N.** (2002). *Application of instrumental neutron activation analysis and multivariate statistical methods to archaeological Syrian ceramics*. Journal of Trace and Microprobe Techniques. Vol. 20; No.1, pp.57-68.
- Balla M., Keomley G., Rosner G.** (1990). *Neutron-activation analysis for provenance studies of archaeological ceramics*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-articles. Vol.141; No.1, pp.7-16.
- Bancroft G.M., Maddock A.G., Burns R.G.** (1967). *Geochimica and Cosmochimica.Acta* Vol.31.
- Bancroft G.M.** (1973). *Mössbauer spectroscopy: an introduction for inorganic chemist and geochemist*. McGraw-Hill Co. Lim., London.
- Banerjee D., Murray A.S., Bøtter-Jensen L., Lang A.** (2001). *Equivalent dose estimation using a single aliquot of polymineral fine grains*. Radiation Measurements. Vol.33, pp.73-94.
- Barahona E.** (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral (Universidad de Granada), 398 pp.
- Barone G., Crupi V., Galli S., Majolino D., Migliardo P., Venuti V.** (2003). *Spectroscopic investigation of Greek ceramic artefacts*. Journal of Molecular Structure. Vol. 651; No.1, pp.449-458.
- Bauluz B., Mayayo M.J., Fernández-Nieto C., Cultrone G., López J.M.G.** (2003). *Assessment of technological properties of calcareous and non-calcareous clays used for the brick-making industry of Zaragoza (Spain)*. Applied Clay Science. Vol.24; No.1-2, pp.121-126.
- Beal J.W. & Olmez I.** (1997). *Provenance studies of pottery fragments from medieval Cairo, Egypt*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol.221; No.1-2, pp.9-17.

- Belhamri A.** (2003). *Characterization of the first falling rate period during drying of a porous material*. Drying technology. Vol.27; No.7, pp.1235-1252.
- Berger T, Hajek M, Primerano W, Vana N.** (2002). *Thermoluminescence dating of archaeological artefacts from the middle neolithic, Bronze Age and the Roman Empire period*. Solid State Dosimetry, 1 and 2, Proceedings, pp.363-365.
- Bertelle M., Calogero S., Oddone M., Salerno R., Segnan R., Stievano L.** (2000). *Firing techniques of the impasti from the protohistoric site of Concordia Sagitaria (Vence)*. Journal of Cultural Heritage, Vol 1, pp. 261-279.
- Binda L., Garavaglia E., Molina C.** (1999). *Physical and mathematical modelling of masonry deterioration due to salt crystallization*. Durability of Building Materials and Components 8, vols 1-4, proceedings, pp. 527-537.
- Biscontin, G, Riva, G., Zago, F.** (1981). *Research on the Chemical-Physical and Mechanical Degradation of Brick Masonry in Venice*, Ceramurgia, Vol.11; No.2, pp.49-54.
- Bogahawatta V.T.L. & Poole A.B.** (1991). *Strength-Porosity-Mullite content relationships for Kaolinitic clay bodies containing lime additive*. British Ceramic Transactions and Journal. Vol.90; No.6, pp.184-189.
- Boquet E., Boronat A., Ramos-Cormenzana A.** (1973). *Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a general phenomenon*. Nature, Vol. 246, pp. 527-528.
- Bouchez R., Coey J.M.D., Coussement R., Schmidt K.P., Van Rossum M., Aprahamian J., Deshayes J.** (1974). J. Phys. Coll. Vol.35-C6, pp. 541.
- Bowen L.H.** (1979). Mössbauer Effect Data Journal. Vol. 2, pp.76.
- Bowler G.K. & Winter N.B.** (1996). *New form of salt staining on external masonry*. British Ceramic Transactions. Vol.95; No.2, pp.82-86.
- Capel Martínez J.** (1982). *Estudio mineralógico y geoquímico de sedimentos y cerámicas arqueológicas de algunos yacimientos de la Mancha*. Tesis doctoral, (Universidad de Granada).
- Carballal R., Paz-Bermúdez G., Sánchez-Biezma M.J., Prieto B.** (2001). *Lichen colonization of coastal churches in Galicia: biodeterioration implications*. International Biodeterioration & Biodegradation. Vol. 47, pp.157-163.

**Cariati F., Fermo P., Gilardoni S., Galli A., Milazzo M.** (2003). *A new approach for archaeological ceramics análisis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy. Vol.58; No.2-3, pp.177-184.

**Carretero M.I., Dondi M., Fabbri B., Raimondo M.** (2002). *The influence of shaping and firing technology on ceramic properties of calcareous and non-calcareous illitic-chloritic clays*. Applied Clay Science. Vol.20; No.6, pp.301-306.

**Carrot F., Dardenne C., Deschamps N., Lahanier C., Revel G.** (1993). *Determination of optimum conditions for INAA of archaeological clay figurines*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-articles. Vol.168; No.2, pp. 287-296.

**Chapdelaine C., Millaire J.F., Kennedy G.** (2001). *Compositional analysis and provenance study of spindle whorls from the Moche site, North Coast of Peru*. Journal of Archaeological Science. Vol.28; No.8, pp.795-806.

**Coe J.M.D.** (1980). At. Energy Rev. Vol.18, pp. 73.

**Connell S.V.** (2002). *Getting closer to the source: Using ethnoarchaeology to find ancient pottery making in the Naco Valley, Honduras*. Latin American Antiquity. Vol.13; No.4, pp.401-41.

**Cook D.A., Ledbetter S., Ring S., Wenzel F.** (2000). *Masonry crack damage: its origins, diagnosis, philosophy and a basis for repair*. Proceedings of the institution of civil engineers-Structures and Buildings. Vol.40; No.1, pp.39-50.

**Corbellani C.E., Alejandro G., Topolevsky R.B.** (1997). *ESEM observation of thermal shock cracking*. Microscopy Research and Technique. Vol.38; No.5, pp.525-528.

**Criado E., Recio P., Farinas J.C., Portela D.** (2002). *Preliminary archaeometric study on ancient pottery of Puente del Arzobispo (Toledo, Spain)*. Euro Ceramics VII, PT 1-3 Key Engineering Materials. Vol.206-2, pp.917-920.

**Cultrone G., De La Torre M.J., Sebastián E.M., Cazalla O., Rodríguez-Navarro C.** (2000). *Behavior of brick samples in aggressive environments*. Water, Air, and Soil Pollution. Vol. 119, pp. 191-207.

**Cultrone G.** (2001a). *Estudio mineralógico-petrográfico y físico-químico de ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones del Patrimonio Histórico*. Tesis Doctoral (Universidad de Granada), 267 pp.

- Cultrone G., Rodríguez-Navarro C., Sebastián E.M., Cazalla O., de la Torre M.J.** (2001b). *Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing*. European Journal of Mineralogy. Vol.13; No.3, pp.621-634.
- Cultrone G., Sebastián E.M., Cazalla O., Nehcar M., Romero R., Bagur M.G.** (2001c). *Ultrasound and mechanical tests combined with ANOVA to evaluate brick quality*. Ceramics International. Vol.27; No.4, pp.401-406.
- Cultrone G., Sebastián E.M., Elert K., de la Torre M.J., Cazalla O., Rodríguez-Navarro C.** (2004). *Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks*. Journal of The European Ceramic Society. Vol.24; No.3, pp.547-564.
- Danin A.** (1993). *Biogenic weathering of marble monuments in Didim, Turkey and in Trajan column, Rome*. Water Science and Technology. Vol.27; No.7-8, pp.557-563.
- Davis G.S.** (1971). *Color specification in brick manufacturing*. American Ceramic Society Bulletin. Vol. 50; No. 4. pp.441.
- Day P.M., Kiriati E., Tsolakidou A., Kilikoglou V.** (1999). *Group therapy in Crete: A comparison between analyses by NAA and thin section petrography of early Minoan pottery*. Journal of Archaeological Science.. Vol.26; No.8, pp.1025-1036.
- De Andrade R.M., Esposito E., Paone N., Revel G.M.** (1999). *Non-destructive techniques for detection of delamination in ceramic tile: A laboratory comparison between IR thermal cameras and laser Doppler vibrometers*. Nondestructive Evaluation of Aging Materials and Composites III. Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) 3585. pp.367-377.
- De Benedetto G.E., Laviano R., Sabbatini L., Zambonin P.G.** (2002). *Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery*. Journal of Cultural Heritage. Vol.3; No.3, pp.177-186.
- Deely J.M. & Fergusson J.E.** (1996). *Heavy-metal and organic-matter concentrations and distributions in dated sediments of a small estuary adjacent to a small urban area*. Science of The Total Environment. Vol.153; No.1-2, pp.97-111.
- De la Torre M.J.** (1995). *Estudio de los materiales de construcción en la Alhambra*. Monografía Arte y Arqueología, Universidad de Granada- IAPH, Vol.28, 213 pp.
- Deer, Howie and Zussman.** (1992). *An introduction to the Rock- Forming Minerals*. (2nd Edition). 696 pp.



- Demarest V.A., Dionea J.A., Lertora M., Magnotta J.R.** (1998). *Laboratory and exterior durability of high performance acrylic sealants*. Science and Technology of buildings seals, sealants, glazing, and waterproofing: seventh volume. American Society for Testing Materials; special technical publication 1334, pp.22-42.
- Descantes C., Neff H., Glascock M.D., Dickinson W.R.** (2001). *Chemical characterization of Micronesian ceramics through instrumental neutron activation analysis: A preliminary provenance study*. Journal of Archaeological Science. Vol.28; No.11, pp.1185-1190.
- Di Tommaso A. & Bastianini F.** (2000). *Ultrasonic and thermographic non-destructive techniques for bonding evaluation in external FRP structural strengthenings*. Advanced Composite Materials in Bridges and Structures, pp.37-44.
- Dondi M., Marsigli M., Venturi I.** (1999). *Microestructure and mechanical properties of clay bricks: comparison between fast firing and traditional firing*. British Ceramic Transactions. Vol.98; No.1, pp.12-18.
- Dorais M.J. & Shriner C.M.** (2002). *A comparative electron microprobe study of "Aeginetan" wares with ptential raw material sources from Aegina, Methana, and Poros, Greece*. Geoarchaeology-An International Journal. Vol.17; No.6, pp.555-577.
- Druc I.C., Burger R.L., Zamojska R., Magny P.** (2001). *Ancon and Garagay production at the time of Chavin de Huantar*. Journal of Archaeological Science. Vol.28; No.1, pp.29-43.
- Dunham A.C., McKnight A.S., Warren I.** (2001). *Mineral assemblages formed in Oxford Clay fired under different time-temperature conditions with reference to brick manufacture*. Proceedings of the Yorkshire Geological Society. Vol.53. Part 3, pp.221-230.
- Elert K., Cultrone G., Navarro C.R., Pardo E.S.** (2003). *Durability of bricks used in the conservation of historic buildings-influence of composition and microstructure*. Journal of Cultural Heritage. Vol.4; No.2, pp.91-99.
- Elwan M. & El-Didamony H.** (1999). *Effect of mode of shaping on the physico-mechanical properties of clay bricks*. Industrial Ceramics. Vol.19; No.1, pp.1-6.
- Exadaktylos G.E., Papadopoulos C.T., Stavropoulou M.C., Athanassiadou A.** (2003). *In lab and in situ assessment of masonry stone's mechanical properties through the micro-drilling technique*. Structural studies, Repairs and Maintenance of Heritage Architecture VIII. Advances in Architecture series 16, pp.173-182.
- Fabbri B. & Maldera R.** (1989) *Prehispanic potsherds from Gran Canaria (Spain) and their raw materials*. Applied Clay Science. Vol.4, pp.485-487.

- Fabbri B.** (1992). *About the clay used for the majolica altar of S. Cristina Church in Bolsena (Central Italy)*. Miner. Petrogr. Acta, pp.161-170.
- Feathers J.K.** (2003). *Use of luminescence dating in archaeology*. Measurement Science & Technology. Vol.14; No.9, pp.1493-1509.
- Fernández B., Fernández A., Rodríguez M.** (2003). *Características de cuarzós*. Tecnociencia. Vol.5; No.1, pp.131-148.
- Flores Alés V.** (1996). *Estudio comparativo de los ladrillos cerámicos producidos durante la época Romana y los elaborados en la actualidad por métodos tradicionales en la provincia de Sevilla*. Tesis doctoral (Universidad de Sevilla), 367 pp.
- Flores Alés V., Guiraúm Pérez A., Barrios Sevilla J.** (1999). *Caracterización de ladrillería tradicional producida en la Vega del Guadalquivir, en zonas próximas a Sevilla*. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. Vol.38; No.1, pp.29-34.
- Fort González R.** (1996). *Localización de antiguas canteras utilizadas en el patrimonio monumental*. En: Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico. Editorial Complutense, pp.493.
- Freestone IC.** (1982). *Applications and potential of electron probe microanalysis in technological and provenance investigations of ancient ceramics*. Archaeometry. Vol.24; No.2, pp.99-116.
- Freestone IC., Middleton AP.** (1987). *Mineralogical applications of the analytical SEM in archaeology*. Mineralogical Magazine. Vol.51, pp.21-31.
- Furlan V.** (1990). *Causes, mechanisms and measurement of damage in cultural heritage materials. The state of the art- Mortars, bricks and renderings*. Advanced Workshop "Analytical Methodologies for the investigation of Damaged stones" Pavia (Italy).
- Galán E., Carretero MI., Mayoral E.** (1999). *A methodology for locating the original quarries used for constructing historical buildings: application to Málaga Cathedral, Spain*. Engineering Geology. Vol.54, pp.287-298.
- Gancedo JR., Gracia M., Hernández-Laguna A., Ruiz-García C., Palomares J.** (1985). *Mössbauer spectroscopic, chemical and mineralogical characterization of Iberian pottery*. Archaeometry. Vol 27, No.1, pp.75-82.

**Gancedo JR., Gracia M., Marco JF., Palacios J.** (1988). *Mössbauer spectroscopic and SEM study of Campanian and Terra Sigillata pottery from Spain*. Hyperfine Interact. Vol. 41.pp 791-794.

**García-Guinea J., Abella R., Sánchez-Moral S., Benito R., Martín-Ramos D.** (2000). *Examining hydrated minerals using optically stimulated X-Ray diffraction, an inexpensive modification of traditional diffractometers*. Journal of Sedimentary Research, , Vol. 70, No.4, pp.964-967.

**García-Guinea J., Pitalua F., Correcher V., López-Arce P.** (2004). *Observación de deshidrataciones y contracciones de una arcilla por difracción de rayos x y microscopia electrónica a temperatura y humedad controladas*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol.43 (2), pp.26-29.

**García –Heras M., Blackman M.J., Fernández-Ruiz R., Bishop R.L.** (2001). *Assessing ceramic compositional data: A comparison of total reflection x-ray fluorescence and instrumental neutron activation analysis on Late Iron Age Spanish Celtiberian ceramics*. Archaeometry. Vol.43. Part 3. pp.323-347.

**García Romero E., Doval M., Brell J.M., Perruchot A.** (1988). *Procesos diagenéticos en las arcillas de la región de La Sagra (Cuenca del Tajo)*. Boletín geológico y Minero. T. XCIX-VI., pp.958-974.

**García Romero E., Brell J.M., Doval M., Navarro J.V.** (1990). *Caracterización mineralógica y estratigráfica de las formaciones neógenas del borde sur de la cuenca del Tajo (Comarca de la Sagra)*. Boletín geológico y Minero. Vol.101-6, , pp.945-956.

**García Verduch A. & Sanz Solana V.** (1999). *Velos, florescencias y manchas en obras de ladrillo*. (ITC) Instituto de Tecnología Cerámica. 301pp.

**García Verduch A.** (2000). *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Sus primeros pasos*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol.41; No.4. pp.415-421.

**Garrigos J.B.I., Ontiveros M.A.C., Kilikoglou V.** (2003). *Chemical variability in clays and pottery from a traditional cooking pot production village: Testing assumptions in Pereruela*. Archaeometry. Vol. 45; Part 1. pp.1-17.

**Garrigos J.B.I., Jones R.E., Kilikoglou V., Levi S.T., Maniatis Y., Mitchell J., Vagnetti L., Wardle K.A., Andreou S.** (2003). *Technology transfer at the periphery of the Mycenaean world: The cases of Mycenaean pottery found in central Macedonia (Greece) and the plain of Sybaris (Italy)*. Archaeometry. Vol. 45; Part 2. pp.263-284.

---

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*

- Ghosh S.N.** (1981). *Advances in Cement Technology*, Wheaton Co.Ltd., Exeter.
- Gilabert E.J.** (2002). *Medida del color*. Universidad Politécnica de Valencia. pp.542.
- Glascocock M.D. & Neff H.** (2003). *Neutron activation analysis and provenance research in archaeology*. Measurement Science & Technology. Vol.14; No.9.pp.1516-1526.
- Godfrey-Smith D.T. & Casey J.L.** (2003). *Direct thermoluminescence chronology for Early Iron Age smelting technology on the Gambaga Escarpment, Ghana*. Journal of Archaeological Science. Vol.30; No.8. pp.1037-1050.
- Goksu H.Y. & Schwenk P.** (2000). *Thermoluminescence dating of terrazzo from the monastery church of Tegernsee (Bavaria, Germany) using the 210 degrees C TL peak of quartz*. Radiation and Environmental Biophysics. Vol.39; No.4. pp.301-308.
- Gonzalez I., Galan E., Fabbri B.** (1998). *Fluorine, chlorine, and sulphur emissions in the brick industry*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio,. Vol.37 (4), pp.307-313.
- González-García F., Romero-Acosta V., García-Ramos G., González –Rodríguez M.** (1990). *Firing transformations of mixtures of clays containing illite, Kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries..* Applied Clay Science. No.5, pp.361-375.
- Goss C.J.** (1987). *The kinetics and reaction of Goethite to hematite transformation*. Mineral magazine. Vol.51; Part 3, No.361. pp. 437-451.
- Grossi C.M & Brimblecombe P.** (2002). *The effect of atmospheric pollution on building materials*. Journal de Physique IV. Vol.12; N0.10. pp.197-210.
- Gualtieri G. & DelMonaco s.** (1996). *An attractive way to recover information from ancient ceramics using EPR spectroscopy*. Research on Chemical Intermediates. Vol.22; No.5. pp.435-438.
- Hall M., Honeychurch W., Wright J., Batsaikhan Z., Bilegt L.** (1999). *Chemical analyses of prehistoric Mongolian pottery*. Arctic Anthropology.. Vol.36; No.1-2. pp.133-150.
- Hajjaji M. & Kacim S.** (2004). *Clay-calcite mixes: sintering and phase formation*. British Ceramic Transactions.. Vol.103; No.1. pp.29-32.
- Hein A., Tsolakidou A., Iliopoulos I., Mommsen H., Garrigos J.B.I., Montana G., Kilikoglou V.** (2002). *Standarization of elemental analytical techniques applied to provenance studies of archaeological ceramics: an Inter laboratory calibration study*. Analyst.. Vol.127; No.4. pp.542-553.

- Hein A., Day P.M., Ontiveros M.A.C, Kilikoglou V.** (2004). *Red clays from Central and Eastern Crete: geochemical and mineralogical properties in view of provenance studies on ancient ceramics*. Applied Clay Science. Vol.24; No.3-4. pp.245-255.
- Hirsch P., Eckhardt F., Palmer R.J.** (1995a). *Fungi active in weathering of rock and stone monuments*. Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne de Botanique. Vol.73. pp.1384-1390. Suppl.1 E-H.
- Hirsch P., Eckhardt F., Palmer R.J.** (1995b). *Methods for the study of rock-inhabiting microorganisms-A mini review*. Journal of microbiological methods. Vol.23; No.2. pp.143-167.
- Hoffmann D. & Niesel K.** (1996). *Relationship between mechanical characteristics and the pore structure of building materials*. Silicates Industriels. Vol.61; No.11-12. pp.253-261.
- Holmes L.J., Robinson V.J., Makinson P.R., Livens F.R.** (1995). *Multi-element determination in complex matrices by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)*. Science of the Total Environment. Vol.173; No.1-6. pp.345-350.
- Hughes M.J., Matthews K.J., Portal J.** (1999). *Provenance studies of Korean celadons of the Koryo Period by neutron activation analysis*. Archaeometry. Vol.41; Part 2. pp.287-310.
- Hus J., Ech-Chakrouni S., Jordanova D.** (2002). *Origin of magnetic fabric in bricks: its implications in archaeomagnetism*. Physics and Chemistry of The Earth. Vol. 27; No. 25-31. pp.1319-1331.
- IGME.** Mapa geológico de España. (1986). Hoja 53, Toledo. E. 1:200.000. Síntesis de la Cartografía existente; 21 pp.
- Instituto Geográfico Nacional–Universidad Complutense. (Herreo Matías M.).** Mapa Geomorfológico, Toledo-Sonseca, E.50.000; (1988); 39 pp.
- Instituto Geográfico Nacional.** Mapa Topográfico Nacional de España. (2002). Hoja 629-III Toledo. E.1:25.000 (vuelo fotogramétrico del 2000).
- Instituto Geográfico Nacional.** Mapa Topográfico Nacional de España. (2002). Hoja 629-IV Sta. María de Benquerencia. E.1:25.000 (vuelo fotogramétrico del 2000);
- Jordán M.M, Sanfeliu T., de la Fuente C.** (2001). *Firing transformations of Tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies*. Applied Clay Science.No.20, pp.87-95.
- Jordán M.M & Sanfeliu T.** (2000). *Transformaciones mineralógicas inducidas durante la cocción de arcillas cerámicas. Aplicación al estudio de arcillas cretácicas de Castellón*. Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía. No. 23, pp.27-35.

- Kennett D.J., Sakai S., Neff H., Gossett R., Larson D.O.** (2002). *Compositional characterization of prehistoric ceramics: A new approach*. Journal of Archaeological Science. Vol.29; No.5. pp. 443-455.
- Kerling P.** (1977). *Economics of brick coloring and various application methods*. American Ceramic Society Bulletin. Vol. 56; No. 3. pp.354-354.
- Kerschner M., Mommsen H., Beier T., Heimermann D., Hein A.** (1993). *Neutron-Activation analysis of bird bowls and related archaic ceramics from miletus*. Archaeometry. Vol.35. Part 2. pp.197-210.
- Kingery WD.** (1974). *A note on the differential thermal analysis of archaeological ceramics*. Archaeometry. Vol 16. No.1. pp.109-112.
- Klavins M., Briede A., Rodinov V., Kokorite I., Parele E., Klavina I.** (2000). *Heavy metals in rivers of Latvia*. Science of The Total Environment. Vol.262; No.1-2. pp.175-183
- Kreimeyer R.** (1987). *Some Notes on the Firing Colour of Clay Bricks*. Applied Clay Science. No. 2, pp.175-183.
- Kuchitsu N. Ishizaki T., Nishiura T.** (2000). *Salt weathering of the brick monuments in Ayutthaya, Thailand*. Engineering Geology. Vol.55. No.1-2. pp.91-99.
- LaBrecque J.J., Vaz J.E., Cruxent J.M., Rosales P.A.** (1998). *A simple radioisotope X-ray fluorescence method for provenance studies of archaeological ceramics employing principal component analysis*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy. Vol. 53; No.1. pp.95-100.
- Laiz L., Cardell C., Rodriguez-Gordillo J., Saiz-Jimenez C.** (2000). *Bacteria in the efflorescence of saint Jerome church, Granada, Spain*. In: Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities. 5<sup>th</sup> International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Seville, pp.15-16.
- Lee M.R., Parsons I.** (1999). *Biomechanical and biochemical weathering of lichen-encrusted granite. Textural controls on organic-mineral interactions and deposition of silica-rich layers*. Chem. Geol. Vol.161; No. 4. pp.385-397.
- Leguey S., Carretero M.I., Fabbri B., Galán E.** (2001). *Caracterización mineralógica y química de los ladrillos de la Torre del Oro de Sevilla: una aproximación a la temperatura de cocción y al origen de los materiales*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol 40; No.6, pp. 455-459.



- Litvan G.G.** (1984). *Determination of the firing temperature of clay brick*. American Ceramic Society Bulletin. Vol.63;No.4. pp.617.
- Livingston R.A.** (1996). *Nondestructive materials characterization for historic conservation*. Nondestructive Characterization of Materials VII, (1-2), Materials Science Forum.. Vol.210 (1-2).pp.751-757.
- López-Arce P., García-Guinea J., Gracia M., Obis J.** (2003a). *Bricks in historical buildings of Toledo City: characterisation and restoration*. Materials Characterization, Vol 50, pp-59-68.
- López-Arce P., García-Guinea J., Fierro J.L.G.** (2003b). Manganese micro-nodules on ancient brick walls. The Science of the Total Environment. Vol. 302, pp. 267-274.
- Lubelli B., van Hess R.P.J., Groot C.J.W.P.** (2004). *The role of sea salts in the occurrence of different damage mechanisms and decay patterns on brick masonry*. Construction and Building Materials.; Vol.18; No.2: pp.119-124.
- Luxan M.P., Gaspar D., Sotolongo R., Solesio M.T. Dorrego F.** (1999). *Torroja Institute, the historic building: conservation and characteristics of the materials of its facades*. Materiales de Construcción. Vol.49; No.255. pp.41-48.
- Moioli P. & Seccaroni C.** (2000). *Análisis of art objects using a portable x-ray fluorescence spectrometer*. X-Ray Spectrometry. Vol.29; No.1. pp.48-52.
- Maniatis I., Simopoulos A., Kostikas A.** (1982). *The investigation of ancient ceramic technologies by Mössbauer spectroscopy*. In: Olin JS. Franklin AD., editores de Archaeological ceramics. Washington (DC): Smithsonian Institution Press. pp. 97-108.
- Mandour M.A. & Asan M.S.** (2000). *Composition and properties of some Egyptian brick clays*. Applied Mineralogy. Vol.1-2. pp.847-850.
- Massey S.W.** (1999). *The effects of ozone and NO<sub>x</sub> on the deterioration of calcareous stone*. Science of Total Environment. 227: 109-121.
- Meloni S., Oddone M., Genova N., Cairo A.** (2000). *The production of ceramic materials in Roman Pavia: An archaeometric NAA investigation of clay sources and archaeological artifacts*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol.244, No.3. pp.553-558.
- Mingarro MF.** (1996). *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico*. Editorial Complutense. pp.493.
- Molera J., Pradell T., Vendrell-Saz M.** (1998). *The colours of Ca-rich ceramic pastes: origin and characterization*. Applied Clay Science, No.13, pp. 187-202.

**Mommsen H., Kreuser A., Weber J.** (1988). *A method for grouping pottery by chemical composition*. Archaeometry,. Vol 30. pp.47-57.

**Mommsen H., Hein A., Hahnel E.** (1997). *Classification of medieval ceramics in the Rhineland and neighbouring areas by neutro activation analysis*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 216; No.2. pp.247-252.

**Mommsen H.** (2001). *Provenance determination of pottery by trace element analysis: Problems, solutions and applications*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 247; No.3. pp.657-662.

**Moropoulou A., Bakolas A., Bisbikou K.** (1995). *Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies*. Thermochimica Acta. Vol.269. pp.743-753.

**Moropoulou A., Cakmak A.S., Lohvyn N.** (2000). *Earthquake resistant construction techniques and materials on Byzantine monuments in Kiev*. Soil Dynamics and Earthquake engineering. Vol.19; No.8. pp.603-615.

**Moropoulou A., Kefalonitou S.** (2002a). *Efficiency and counter effects of cleaning treatment on limestone surfaces - investigation on the Corfu Venetian Fortress*. Building and Environment. Vol. 37: 1181-1191.

**Moropoulou A., Cakmak A.S., Polikreti K.** (2002b). *Provenance and technology investigation of Agia Sophia bricks, Istanbul, Turkey*. Journal of the American Ceramic Society. Vol. 85, No.2. pp.366-372.

**Moropoulou A., Polikreti K., Ruf V., Deodatis G.** (2003). *San Francisco Monastery, Quito, Ecuador: characterisation of building materials, damage assessment and conservation considerations*. Journal of Cultural Heritage. Vol 4. No.2. pp.101-108.

**Mottershead D. & Lucas G.** (2000). *The role of lichens in inhibiting erosion of a soluble rock*. Lichenologist. Vol.32. Part 6. pp.601-609.

**Mottershead D., Gorbushina A., Lucas G., Wright J.** (2003). *The influence of marine salts, aspect and microbes in the weathering of sandstone in two historic structures*. Building and Environment. Vol. 38; No.9-10. Pp. 1193-1204.

**Munita C.S., Paiva R.P., Alves M.A., Olivera P.M.S., Momose E.F.** (2000). *Contribution of neutron activation analysis to archaeological studies*. Journal of Trace and Microprobe techniques. Vol.18; No.3. pp.381-387.

**Munita C.S., Paiva R.P., Alves M.A., Olivera P.M.S., Momose E.F.** (2001). *Major and trace element characterization of prehistoric ceramic from Rezende archaeological site*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,. Vol.2489; No.1. pp.93-96.

**Munita C.S., Paiva R.P., Alves M.A., Olivera P.M.S., Momose E.F.** (2003). *Provenance study of archaeological ceramic*. Journal of Trace and Microprobe techniques. Vol.21; No.4. pp.697-706.

**Munita C.S., Nascimento A., Schreiber S.B., Luna S., Olivera P.M.S.** (2004). *Chemical study of some ceramics from Brazilian Northeast*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,. Vol.259; No.2. pp.305-309.

**Munsell Color** (1977). Munsell Soil Color Charts. Baltimore, Maryland.

**Nascimento J.J.S., Belo F.A., de Lima A.G.B.** (2001). *Simultaneous moisture transport and shrinkage during drying of parallelepiped solids*. Proceedings of the second inter-American drying conference. pp.535-544.

**Neff H.** (2003). *Analysis of Mesoamerican Plumbate pottery surfaces by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS)*. Journal of Archaeological Science. Vol.30; No.1. pp. 21-35.

**Norma UNE 67-027-84.** *Ladrillos de arcilla cocida. Determinación de la absorción de agua.*

**Norma UNE 67-031-85-86.** *Ladrillos de arcilla cocida. Ensayo de succión.*

**Norma UNE 67-026/1M-95.** *Ladrillos y bloques cerámicos de arcilla cocida. Determinación de la resistencia a compresión.*

**Norma UNE EN 772-3-99.** *Métodos de ensayo de piezas para fábrica de Albañilería. Determinación del volumen neto y del porcentaje de huecos por pesada hidrostática de piezas de piezas de arcilla cocida para fábrica de albañilería.*

**Olin J.S & Franklin A.D.** (1982). *Archaeological Ceramics*. Smithsonian Institution Press, Washington, D.C.1982; 256 pp.

**Palmer R.J. & Hirsch P.** (1991). *Photosynthesis-based microbial communities on two churches in northern Germany- Weathering of Granite and glazed brick*. Geomicrobial Journal. Vol.9; No.2-3. pp.103-118.

**Papayianni I.** (1999). *The restoration of the Galerius Palace in Thessaloniki*. Structural Studies, Repairs and Maintenance of historical buildings VI. Advances in Architecture Series 6.. pp.675-685.

- Peacock D.P.S.** (1984). *Ceramics, chronology and community patterns - an archaeological study at moundville - steponaitis, vp.* Journal of Archaeological Science. Vol.11; No.6. pp. 491-492.
- Pearce M., Meloni S., Setti M., Genova N., Oddone M., Muggia A.** (1996). *A multidisciplinary investigation of Roman bricks from the Torre Civica, Pavia ( NW Italy).* Science and Technology for cultural Heritage Vol.5; No.2. pp. 19-27.
- Pel L., Huinink H., Kopinga K.** (2003). *Salt transport and crystallization in porous building materials.* Magnetic Resonance Imaging. Vol. 21; No. 3-4. pp. 317-320.
- Pillay A.E., Punyadeera C., Jacobson L., Eriksen J.** (2000). *Analysis of ancient pottery and ceramic objects using x-ray flurescence spectrometry.* X-Ray Spectrometry. Vol.29; No.1. pp.53-62.
- Pingitore N.E., Leach J.D., Villalobos J., Peterson J.A., Hill D.** (1997). *Provenance determination from ICP-MS elemental and isotopic compositions of El Paso area ceramics.* Materials Issues in Art and Archaeology V. Materials Research Society Symposium Proceedings 462. pp.59-70.
- Pivouet P., Maggetti M., Piponnier D., Schvoerer M.** (1999). *Cathodoluminescence spectroscopy of quartz grains as a tool for ceramic provenance.* Journal of Archaeological Science. Vol.26; No.8. pp.943-949.
- Prack E.R.** (1993). *An Introduction to process visualization capabilities and considerations in the Environmental scanning electron microscope (ESEM).* Microscopy Research and Technique. Vol.25; No.5-6. pp.487-492.
- Prieto B., Silva B., Rivas T., Wierzchos J., Ascaso C.** (1997). *Mineralogical transformation and neoformation in granite caused by the lichens Tephromela atra and Ochrolechia parella.* International Biodeterioration & Biodegradation. Vol.40; No.2-4. pp. 191-199.
- Quenard D.A., Xu K., Kunzel H.M., Bentz D.P., Martys N.S.** (1998). *Microestructure and transport properties of porous building materials.* Materials and Structures. Vol.31; No.209. pp.317-324.
- Raimondo M., Cocchi M., Dircetti G., Dondi M., Ulrici A., Zannini P.** (2003). *Plasticity of brick clays: comparison of several empirical tests and correlation with mineralogical composition and particle size distribution.* A Clay Odissey. pp.301-307.
- Rasmussen K.L.** (2001). *Provenance of ceramics revealed by magnetic susceptibility and thermoluminescence.* Journal of Archaeological Science. Vol.28; No.5. pp.451-456.

- Ren K.B. & Kagi D.A.** (1995). *Upgrading the durability of mud bricks by impregnation*. Building and Environment. Vol.30; No.3. pp. 433-440.
- Riccardi M.P, Messiga B., Duminuco P.** (1999). *An approach to the dynamics of clay firing*. Applied Clay Science. No.15. pp. 393-409.
- Richards RW.** (1990). *Brick manufacturing from past to present*. Ceramic Bulletin. Vol 69. No.5. pp. 807-813.
- Rincón J.M & Romero M.** (2001). *Prevention and curing of efflorescences in the restoration of bricks construction*. Materiales de Construcción. Vol.51; No.261. pp.73-78.
- Rivadeneyra MA, Ramos-Cormenzana A, Delgado G, Delgado R.** (1996). *Process of carbonate precipitation by Deleya halophila*. Current Microbiology. Vol. 32. pp.308-313.
- Rivadeneyra MA, Delgado G, Ramos-Cormenzana A, Delgado R.** (1998). *Biomining of carbonates by Halomonas eurihalina in solid and liquid media with different salinities: crystal formation sequence*. Research Microbiology. Vol.149. pp.277-286.
- Rivadeneyra MA, Delgado G, Soriano M, Ramos-Cormenzana A, Delgado R.** (1999). *Biomining of Carbonates by Marinococcus albus and Marinococcus halophilus Isolated from the Salar de Atacama (Chile)*. Current Microbiology. Vol.39. pp. 53-57.
- Robertson J.D., Neff H., Higgins B.** (2002). *Microanalysis of ceramics with PIXE and LA-ICP-MS*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research section B-Beam Interactions with Materials and Atoms. Vol.189. pp.378-381.
- Rodríguez M.A., Vergara L., Miralles R.** (1997). *Ultrasonic detector for microcracks in ceramics based on the Wigner-Ville transform*. Signal Analysis & Prediction I. pp. 103-106.
- Rozniakowski K., Klemm P., Klemm A.J.** (2001). *Some experimental results of laser beam interaction with surface layer of brick*. Building and Environment. Vol. 36.pp. 485-491.
- Sabbioni C., Zappia G., Ghedini N., Gobbi G., Favoni O.** (1998). *Black crusts on ancient mortars*. Atmospheric Environment. Vol.32, No.2. pp.215-223.
- Sabbioni C.** (2000). *Multipollutants: Evidence in stone and mortar decay*. In: Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities. 5<sup>th</sup> International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Seville, pp.15-16.
- Sabbioni C., Ghedini N., Bonazza A.** (2003). *Organic anions in damage layers on monuments and buildings*. Atmospheric Environment. Vol.37. pp.1261-1269.

- Sánchez-Moral S., García-Guinea J., Luque L., González-Martín R., López-Arce P. (2004).** *Cinética de carbonatación de morteros experimentales de cal de tipo romano*. Materiales de Construcción. Vol.54, No.275. pp.23-37.
- Santamaría S.P., Calatayud S.C., Viguera L.G., Bea A.R. (1993).** *Mineralogy, texture and physical-properties of brick masonry- The San Bartolome Church tower in Logroño, La Rioja, Spain*. Conservation of Stone and other materials. Vol.1-2; pp.351-359.
- Sasse HR. (1997).** *A new type of impregnating technology for concrete and masonry*. Repair and maintenance of concrete and reinforced concrete structures. pp.61-70.
- Schwedt A., Mommsen H., Zacharias N. (2004).** *Post-depositional elemental alterations in pottery: Neutron activation analyses of surface and core samples*. Archaeometry. Vol.46; part 1. pp.85-101.
- Scott L. (1954).** *A history of Technology*. Pottery. Vol I, pp. 376-412. C. Singer, E.J. Holmyard y A.R. Hall. Oxford Press, Oxford.
- Shriner C. & Dorais M.J. (1999).** *A comparative electron microprobe study of Lerna II and IV ceramics and local clay-rich sediments (Greece)*. Archaeometry.. Vol.41. Part 1. pp.25-49.
- Siddiqi S.A., Khan N.A., Anwar M.S. (2002).** *Impedance spectroscopy (IS), XRD and SEM of oxide-added Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*. Modern Physics Letters B. Vol.16. No. 14. pp.525-537.
- Silva B., Rivas T, Prieto B. (1999).** *Effects of lichens on the geochemical weathering of granitic rocks*. Chemosphere. Vol.39; No. 2. pp.379-388.
- Slane K.W., Elam J.M., Glascock M.D., Neff H. (1994).** *Compositional analysis of eastern sigillata-a and related wares from Tel-Anafa (Israel)*. Journal of Archaeological Science. Vol.21; No.1. pp.51-64.
- Spagnolo GS. & Paoletti D. (1996).** *Laser speckle correlation for monitoring building stone efflorescences*. Journal of Optics-Nouvelle Revue D Optique. Vol.27; No.3. pp.133-137.
- Strazzera B., Dondi M., Marsigli M. (1997).** *Composition and ceramic properties of Terciary clays from southern Sardinia (Italy)*. Applied Clay Science. Vol.12, pp.247-266.
- Tiano P. (1995).** *Stone reinforcement by calcite crystal precipitation induced by organic matrix macromolecules*. Stud. Conservation. Vol.40; No.3. pp.171-176.



**Tiano P., Biagiotti L., Mastromei G.** (1999). *Bacterial bio-mediated calcite precipitation for monumental stones conservation: methods of evaluation*. Journal of Microbiological Methods. Vol.36; No.1-2. pp.139-145.

**Tite MS., Maniatis Y.** (1975). *Examination of ancient pottery using the scanning electron microscope*. Nature. Vol.257; No.75. pp.122-123.

**Tsolakidou A. & Kilikoglou V.** (2002). *Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence*. Analytical and Bioanalytical Chemistry. Vol.374; No.3. pp. 566-572.

**Torfs KM., vanGrieken R.E., Buzek F.** (1997). *Use of stable isotope measurement to evaluate the origin of sulfur in gypsum layers on limestone buildings*. Environmental Science & Technology. Vol.31; No.9. pp.2650-2655.

**Török A.** *Surface strength and mineralogy of weathering crust on limestone buildings in Budapest*. Building and Environment, in press.

**Valls del Barrio S., García –Vallés M., Pradell T., Vendrell-Saz M.** (2002). *The red-orange patina developed on a monumental dolostone*. Engineering Geology. Vol.63. pp.31-38.

**VanBalen K.** (1996). *Expert system for evaluation of deterioration of ancient brick masonry structures*. Science of the Total Environment. Vol.190; No.28. pp.247-254.

**Vandiver P.** (2001). *The role of materials research in ceramics and archaeology*. Annual Rev. Materials Research. Vol. 31. pp.373-385.

**Vaz J.E., LaBrecque J.J., Cruxent J.M.** (1997). *Determination of the provenance of majolica ceramics from Europe by thermoluminescence employing principal components*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry. Vol.358; No.4. pp.529-532.

**Veniale F.** (1990). *Modern techniques of analysis applied to ancient ceramics*. Advanced Workshop "Analytical Methodologies for the investigation of Damaged stones" Pavia (Italy).

**Wagner U., Hausler W., Wagner F.E., Shimada I.** (2003). *Mossbauer spectroscopy in South American archaeology*. Hyperfine Interactions. Vol. 148; No. 1-4. pp. 13-20.

**Wierzchos J., Ascaso C.** (1998). *Mineralogical transformation of bioweathered granitic biotite, studied by HRTEM: Evidence for a new pathway in lichen activity*. Clays and Clay Minerals. Vol. 46; No. 4. pp. 446-452.

**Xu A.W. Wang C.S., Chi J.Q., Li M.C., Zhang M.S., Holmes L., Harbottle G., Koshimizu S., Manabu K., Koichi K.** (2001) *Preliminary provenance research on Chinese Neolithic pottery: Huating (Xinyi County) and three Yellow River Valley sites*. Archaeometry. Vol.43; Part 1. pp.35-47.

**Yin Q.R., Fang J.W., Luo H.S., Li G.R.** (2001). *PMN-PT detector for electron acoustic imaging system*. Proceedings of the 2001 12th International Symposium on Applications of Ferroelectrics, (I-II). PP.569-572.

**Zamojska R. & Zamojska R.** (2000). *Characterization of archaeological ceramics from the Andes by energy dispersion X-ray fluorescence*. Journal de Physique IV. Vol.10. Part 10. pp.323-331.

**Zheng Y.F. & Hsia Y.F.** (1991). *Studies of archaeological problems by mossbauer-spectroscopy*. Hyperfine Interactions. Vol. 68; No.1-4. pp. 131-142.

## **APÉNDICE 1: Historia arquitectónica de los edificios muestreados**

---

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*

## **CORRALILLO DE SAN MIGUEL**

Esta denominación se refiere a un edificio situado en una manzana de casas situada junto a la parroquia de San Miguel y al Corralillo. Pero se debe especificar desde ahora que ha resultado imposible encontrar información concreta sobre un inmueble que nunca ha sido considerado como destacado desde el punto de vista artístico o histórico, y que por lo tanto la intención es ponerlo en relación con esta manzana de casas, considerando que las características de las casas circundantes pueden ser extrapoladas a ésta.

Para estudiar este caso debemos hablar sobre las *“Casas del Temple”*, localizadas en la zona contigua a la iglesia de San Miguel, y dentro de ellas, la *“Casa de la Parra”*, que está junto a la casa objeto de este estudio.

Las Casas del Temple se encuentran entre la calle y cobertizo de San Miguel, la calle de la Soledad y la cuesta de los Capuchinos. Su nombre tiene su origen en la donación del rey Alfonso VIII a los caballeros de la Orden del Temple de estas casas como hospedería, junto con dicha iglesia, y el castillo de San Servando como convento.

La orden fue suprimida en el 1312, y por lo tanto las casas deben fecharse en el siglo XIII. Pero Parro considera que la construcción de las mismas debió ser anterior, y antes de la ocupación por los templarios, los habitantes debían ser musulmanes, dada la gran cantidad de inscripciones en árabe que pudo descubrir en su interior.

La *“Casa de la Parra”*, estudiada por Parro, S. R., Martínez Caviro, B. y Amador de los Ríos, debió ser la más importante de esta hospedería. Tras haber sido asilo de niños a comienzos de este siglo, conserva muy pocos de sus elementos más destacados y que a mediados del XIX había podido apreciar Parro. Éste describe un voladizo en el que se apreciaban restos de pinturas, arcos de herradura y leyendas latinas en letra gótica y artesonados “morunos”. Pero afirma también que el estado ruinoso en el que ya se hallaban en esa época no permitía percibir otros restos destacables. En la actualidad Caviro menciona un arco con yeserías de hojas de hiedra que fecha en el siglo XIV, como el resto de lo que ha llegado hasta nosotros.

Otra de las casas destacadas por Parro es la de la calle de la Soledad nº 13, llena de inscripciones en caracteres árabes, con vigas talladas en sus techos.

Por otra parte, la casa de la calle de la Soledad nº2 fue objeto de una excavación arqueológica, llevada a cabo por Juan Manuel Rojas y Ramón Villa, para su rehabilitación. Gracias a ella se ha podido estudiar la estructura original de la misma, en torno a un patio, y datar sus elementos arquitectónicos. Para estos arqueólogos, la estructura sería de los siglos X y XI, mientras que las estancias del ala meridional serían de fines del XII o comienzos del XIII, y en la oriental se conservaría en el subsuelo un salón del siglo X. Además se pueden ver en ella arcos taifas con yeserías mudéjares, inscripciones árabes y la cubierta original de uno de los salones.

Este es por tanto el entorno que rodea a la casa del Corralillo de San Miguel, un conjunto de construcciones datables hacia el siglo XIII, pero que el estado ruinoso en el que se han encontrado desde hace más de un siglo, con periodos de habitación que han provocado aún más el deterioro de sus elementos artísticos y la construcción sin control de nuevas estructuras en épocas pasadas, ha supuesto que en nuestros días estos edificios ni siquiera estén catalogados ni protegidos por el Plan Especial del Casco Histórico de Toledo, tal y como ponen de manifiesto Ramón Villa y Elena Sánchez en la propuesta de excavación de la citada *“Casa de la Parra”*.

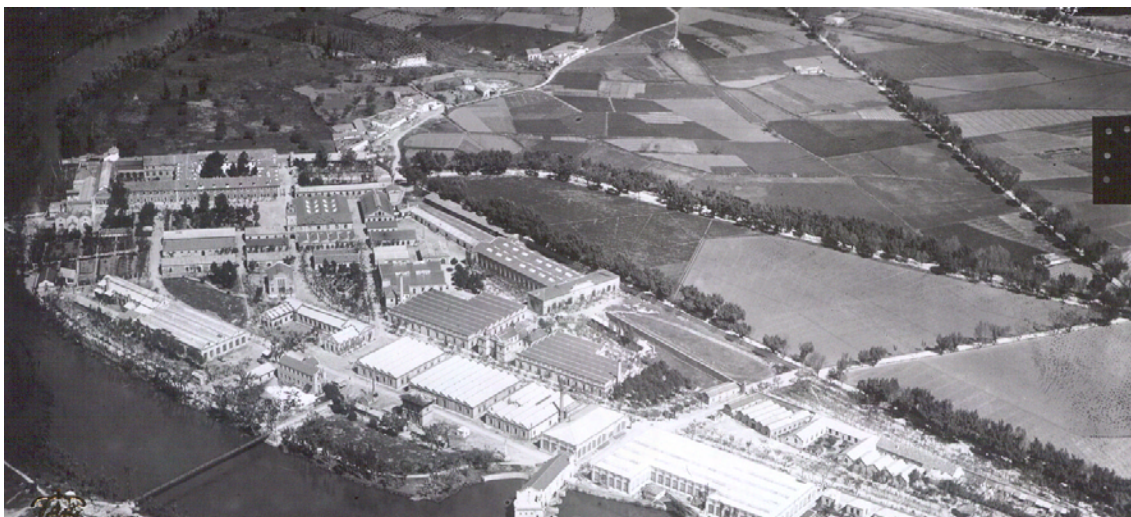
### **FÁBRICA DE ARMAS**

El edificio está situado en la Avda. de Carlos III, s/n. Se trata de uno de los edificios más representativos del Neoclasicismo en Toledo.

Se encuentra situada a las afueras de Toledo, en la huerta de la Vega del río, en un solar que era propiedad de la Cofradía de la Caridad, adquirido por el rey Carlos III para trasladar la fábrica allí desde su antiguo emplazamiento, dentro del casco de la ciudad, porque éste resultaba ya insuficiente. El proyecto para su ampliación en su nueva ubicación se encargó a Felipe de Gazola, inspector del Cuerpo de Artillería y de las Fábricas de Armas y Municiones, que eligió la ribera del Tajo para poder aprovechar así la fuerza motriz del agua. Junto a él se encontró casi desde el comienzo el arquitecto italiano Sabatini, quien propuso que esta fábrica se ampliase y se pudiesen crear también armas de fuego, no lo sólo espadas.

Tras varios años de retraso, el proyecto se aprobó en 1775, pero incluso entonces se crearon diversos problemas con los albañiles, aparejadores, etc. De la obra, también de origen italiano, y hasta 1777 no se adquiere la huerta. Las obras se extendieron desde ese año hasta 1780, llevándose a cabo varias reformas y añadidos posteriormente. Queda el testimonio del de la parte principal de la obra en una inscripción sobre la fachada en la que se puede leer el nombre de Carlos III y el año 1780. En el año siguiente se trasladaron los instrumentos desde Toledo.

Es un edificio rectangular, con dos patios porticados, que albergaban las distintas dependencias, como la capilla de Santa Bárbara, las oficinas, los alojamientos del personal, incluidas las fraguas, forjas y talleres. Además se destinó el espacio de la crujía que separaba ambos patios como sala de exposiciones de las armas. Todo el edificio es muy sobrio, con un almohadillado en los huecos y pilastras como única decoración.



**Fábrica de Armas de Toledo (1936=**

Peris, explica en su obra sobre la fundación de la Fábrica que la tipología del edificio se corresponde con la de las demás fábricas reales, con dos patios, uno con carácter administrativo, en este caso de dos alturas, y el segundo, industrial, con una sola altura. Además, su forma compacta, diseñada por Sabatini, fue adecuada, a lo largo de los años, para la introducción de modificaciones que acogiesen a las nuevas



necesidades que se presenten. Se trata de una fábrica–palacio, pero que carece de elementos decorativos innecesarios.

Poco después de dar por finalizada la obra, en julio de 1781, se decide habilitar los desvanes para habitaciones de los trabajadores. En 1783 se arregla el techo de la capilla. Más adelante se llevan a cabo otras reparaciones de muy poca importancia, y se van adaptando distintos talleres para la fabricación de armas de fuego, pero siempre conservando su identidad y su aspecto originario. En el año 1882 ha quedado constancia, gracias a los planos levantados por el Instituto Geográfico y Estadístico, de que junto a la fábrica – palacio existieron dos naves, denominadas taller de forja y taller de carpintería, otros almacenes y caballerías.

Finalmente, en el año 1918 se comienza a construir la ciudad industrial, con cuatro actividades básicas: fábrica de armas blancas, cartuchería, central eléctrica y taller de reparación de maquinaria y herramientas. Todos los edificios se construyen, según el plano de ese año, paralelos a la fábrica original, con un espacio ajardinado entre ellos. Los muros de estos nuevos añadidos son de mampostería y ladrillo, y en las cornisas emplean también el ladrillo, y todos ellos tienen un carácter eminentemente funcional, sin aspiraciones estéticas

### **SEMINARIO MAYOR**

También se le conoce como Seminario Conciliar o Seminario Metropolitano, el cual, como el Palacio de la Diputación, es una obra de mediados del siglo XIX. Según los autores de la obra *Arquitecturas de Toledo*, la idea de crear un seminario fue del cardenal don Pedro de Inguanzo y Rivero, que adquirió para ello unas casas en la plaza de San Andrés. Al ser esta plaza de muy pequeño tamaño en esta época, decidió derribar una manzana de casas de la misma y recortar otras, hasta obtener una plaza rectangular.

El arquitecto fue probablemente Juan Miguel de Inclán Valdés, asturiano afincado en Madrid, al que se debe la parte más antigua del seminario realizando la planta baja y la principal del núcleo inicial, diferenciado del siguiente por el tono de los ladrillos y las embocaduras lisas de granito en los huecos, y el cuerpo central en el que se abre la puerta principal, con la leyenda “*Seminario Metropolitano*” sobre ella.

A la muerte de este cardenal, en 1836, se paraliza la obra, y no se reanuda hasta varios años después, cuando el cardenal Miguel Payá y Rico decidió terminar lo poco que faltaba y ampliarlo, en 1887. El arquitecto municipal Juan García Enríquez realizó una construcción de ladrillo, de mayor altura que lo ya levantado. En su interior existe un patio porticado de tres alturas, con decoración neomudejar en los antepechos.

La capilla, rehecha en 1950, fue descrita por Parro como una iglesia de tres naves con bóveda de media naranja y coro a los pies, y una portada dórica de piedra berroqueña. Las demás dependencias que enumeraba eran las habitaciones del Rector y de los demás empleados, las celdas de menor tamaño para los seminaristas, corredores, aulas, almacenes y una biblioteca.

Se inauguró en 1889, pero continuaron las obras y las ampliaciones, hasta el punto de que una de ellas, en 1904 ó 1905 hace desaparecer la calle de los jurados, en el costado oriental, y las casa de esa manzana.

### **PALACIO DE LA DIPUTACIÓN PROVINCIAL**

La Historia de este palacio, detallada en el libro sobre las Arquitecturas de Toledo, es bastante reciente. Se levantó en el lugar anteriormente ocupado por el convento de la Merced, que desde 1839 había servido como cárcel y que fue derribado en 1882.

Dos años antes, en 1880, se decidió dotar a la Diputación de un edificio en el que instalar su sede definitiva, y el proyecto para la construcción del mismo se lo encargaron al arquitecto Agustín Ortiz de Villajos.

El proyecto presentado, en 1882, no contó con el visto bueno de todos los miembros de la Diputación, y el actual edificio difiere en algunos detalles del proyecto inicial. No se tiene certeza de si las modificaciones fueron obra de este mismo arquitecto o si finalmente se encargó otro de llevarlo a cabo.

Es un edificio rectangular, con dos patios separados por una gran crujía en la que se colocó la escalera, con cuatro torres en cada una de las esquinas, más altas que los lienzos de los muros. Las fachadas principal y delantera son bastante parecidas, y en la primera se encuentra el escudo imperial. Los cambios respecto a la idea original de Villajos se pueden apreciar en los vanos abiertos con arcos de medio punto en lugar

de adintelados, en la ausencia de agujas en los torreones y en la apertura de otros vanos en lugares no proyectados. Además, los ladrillos, que iban a ser rojos, se pusieron de color más amarillento.

Ortiz de Villajos se mostró como un excelente intérprete del eclecticismo más libre y propio del siglo XIX, donde en ocasiones los modelos históricos pesaban sobre el proyecto, o bien partía de su propia experiencia, como en la Diputación de Toledo, para orquestar un edificio con carácter representativo, donde dejó vistos los materiales, piedra y ladrillo, frente a la tendencia muy sostenida en su obra de cubrir los paramentos con molduras y originales relieves en yeso. La obra se terminó en 1898, pero en el año 1980 se produjeron unas reformas muy importantes.

### **CASA DEL GRECO**

No existe bibliografía ni fuentes documentales que traten sobre la historia del edificio denominado Casa del Greco, que alberga en la actualidad la casa – museo de este pintor en Toledo. Únicamente algunos autores, como Espresati o Domenech escriben sobre él, describiendo los patios, balcones y ornamentos de una forma bastante idealizada, y sólo desde el punto de vista artístico.

Los datos históricos que nos aportan se remontan al comienzo de la Edad Media, y tienen un cierto carácter legendario. En el lugar donde hoy se levanta esta casa existían los palacios de Samuel Leví, un judío que gozaba de la confianza del rey Pedro I de Castilla, a mediados del siglo XIV. Para salvar la pendiente que existía en el terreno

Construyó una serie de bóvedas, empleando ladrillos y los sistemas constructivos de los mudéjares. Sobre una de ellas se alza, según Domenech, la actual Casa del Greco. El palacio estaba directamente comunicado con la Sinagoga del Tránsito, terminada en 1360. Mas tarde todo fue propiedad de D. Enrique de Aragón, el marqués de Villena.

En el siglo XVI se podían ver aún algunos de los restos de estas construcciones, y es entonces cuando se supone que el Greco debió vivir en este espacio. Pero finalmente el Ayuntamiento de Toledo optó por derribar las ruinas que quedaban en el lugar,

hecho que impidió el Marqués de Vega Inclán, que compró a comienzos de siglo los restos para conservarlos y restaurarlos. Se pueden encontrar en su interior restos del siglo XV en yeserías y azulejerías.

### **ALCÁZAR DE TOLEDO**

El Alcázar de Toledo está situado en la Cuesta de Carlos V, s/n , Toledo. Desde los primeros tiempos de la ciudad este lugar tuvo una misión fundamentalmente defensiva. El edificio actual ha sido sometido a diversas restauraciones y reconstrucciones a lo largo de su historia.

En el siglo III se edificó allí un pretorio romano, para vivienda del Pretor y palacio de justicia, y más adelante, durante el periodo visigodo debieron vivir en este espacio los reyes Leovigildo, Recaredo y Wamba. Y es de suponer que los musulmanes conservaron su función estratégica y defensiva.

Pero es concretamente tras la reconquista de la ciudad, en 1085, cuando se empieza a dejar constancia de esas construcciones. El rey Alfonso VI decidió construir una fortaleza, quizás mejorando la que estaba arruinada. Para protegerla aún más, construyó una muralla a su alrededor, reforzada con torres, que la separaban del resto de la ciudad. Sus sucesores Alfonso VIII, Fernando III y Alfonso X continuaron con la tarea, mejorando y ampliando el castillo.

Los restos más antiguos que se conservan en la actualidad, la parte central y las bóvedas de la fachada de oriente, se cree que son obra de éste último, así como la idea de colocar cuatro torres en las esquinas que sobresalgan por encima de los demás lienzos. Juan II y los Reyes Católicos se dedicaron a mejorar las dependencias interiores, con grandes salones y otras habitaciones. Tal vez la fachada de poniente sea de esta etapa de fines del siglo XV.

Ya en la época Moderna, fueron el emperador Carlos V y su hijo Felipe II los que desarrollaron una amplia labor de reconstrucción y embellecimiento del Alcázar. Carlos V ordenó restaurar los Alcázares de Madrid y Toledo simultáneamente, encomendando esta tarea a Covarrubias y Luis de Vega. Finalmente, Felipe II asignó el proyecto de Toledo a Alonso de Covarrubias, quien planteó un palacio que

entroncaba con la tradición nacional: un rectángulo con una torre en cada esquina y un gran patio central. Comenzó por la fachada septentrional, aquella que miraba a la ciudad, diseñada con tres cuerpos de estilo plateresco. En el primero se abría un arco con entablamento almohadillado, con columnas jónicas y sobre él un friso con el nombre de Carlos V y el año de 1551, fecha en la que se terminó esta portada, al igual que el resto de esta fachada y el vestíbulo de entrada. Bajo las órdenes de Juan de Herrera continuaron las obras hasta 1597, manteniendo la planta diseñada por su antecesor, pero cambiando el alzado.

Terminaron la restauración Juan Bautista Monegro y Pedro de Lizargárate en 1620, con los cuerpos superiores de las torres. Esta construcción, que estuvo destinada en 1643 a cárcel, fue destruida durante la Guerra de Sucesión, en el año 1710, aunque estaba prácticamente en ruinas desde 1706.

La siguiente fase en la historia de este edificio llegó por iniciativa del Cardenal Lorenzana, quien, en 1771 ó 1772 solicitó permiso para instalar allí una Casa de la Caridad. Obtuvo el permiso a cambio de que reconstruyera el edificio, y contrató a Ventura Rodríguez. Se terminó la reconstrucción en 1775, pero de nuevo se incendió, en la Guerra de la Independencia, en 1810, quedando sólo las paredes exteriores, la arquería del primer piso del patio, la escalera y parte de la capilla.

Fuentes bibliográficas citan que hacia el año 1857, aún se conservaba un edificio de planta cuadrada, de 200 pies de lado, flanqueado por torres en sus ángulos, también cuadradas, que sobresalen de los lienzos y en altura. Construido en piedra, excepto pequeños entrepaños de la fachada meridional y de la caja de la escalera principal que son de *“finísimo y fuerte ladrillo, muy bien cocidos y cortados”*. Las cuatro fachadas son de épocas distintas, aunque la del norte y la del sur fueron hecha con pocos años de diferencia.

Se restauró de nuevo entre 1867 y 1878, ardió otra vez en 1887 y tras su reconstrucción desapareció al comienzo de la Guerra Civil, en 1936. Durante los años 1963 a 1966 se remodeló para la instalación del Museo del Ejército.

## **FUENTE DE CABRAHIGOS**

En un espacio próximo a la Fuente de Cabrahigos, en el edificio que en la actualidad es el Paseo de la Rosa 76, frente a la estación de tren, se llevaron a cabo unas excavaciones arqueológicas que sacaron a la luz la existencia de una piscina romana.

A mediados del siglo XIX se habían localizado en esta zona los restos de algunas construcciones que se consideraban de época romana, siendo Parro uno de los primeros en dar testimonio de los hallazgos, entre los que se encontraba un fragmento de mosaico del que sólo queda un dibujo en el Museo de Santa Cruz. Poco después Martín Gamero menciona dos estanques que podían haber servido como depósitos para regadíos o de unas termas.

Pero esta zona no es excavada de forma científica hasta el año 1989, cuando se consigue documentar los restos conservados hasta entonces, y de esta forma identificar las estructuras. Juan Manuel Rojas describe en el citado artículo el proceso de esta excavación y concluye que los restos correspondían a una antigua piscina o “*natatio*” romana, fechada en una época cercana a la construcción del circo y el acueducto romanos, en la segunda mitad del siglo I d.C. aproximadamente, dentro de un complejo de termas que se habrían ubicado en este lugar para aprovechar el arroyo de Cabrahigos, bastante caudaloso y con una buena calidad del agua.

Este arqueólogo considera también que, dadas las dimensiones de la piscina, que es muy amplia, la distribución de las diferentes escalinatas para acceder a su interior, los materiales con los que estaba construida (“*opus caementicium*” para los muros y “*opus signinum*” en el suelo), y la semejanza con otras piscinas conservadas en otros yacimientos, debía ser una piscina destinada al ocio, y no a labores de regadío como pudiera pensarse.

Otros restos encontrados, concretamente ciertos materiales de construcción, como los “*tubuli laterici*”, y losetas de barro, todos ellos empleados en las salas de baño de agua caliente, hacen referencia claramente a un conjunto de edificios destinados a termas en este entorno.



La piscina debió de dejar de utilizarse hacia fines del siglo IV, cuando se vio colmatada con los restos de los derribos de los edificios que la rodeaban.

Además de la piscina, se localizaron en este solar un aljibe y un resto de pavimento de argamasa que Rojas fecha en época tardorromana, cuando ya la piscina no estaba en uso.

### **CONVENTO DE SAN CLEMENTE**

Es uno de los conventos más antiguos de Toledo, puesto que se sabe que ya existía en 1131, considerado como una de las obras más bellas del renacimiento español, fundado después de la Reconquista, y que era de patronato real, (de ahí su nombre San Clemente el Real). Su fundador debió ser Alfonso VII, tal y como constata la inscripción que se encontraba sobre la sepultura de su hijo Fernando, que permaneció enterrado allí hasta que fue trasladado por Felipe II. Se fundó sobre unas casas particulares, y a lo largo del tiempo, gracias a donaciones reales, fue aumentando su patrimonio y su inmueble, hasta ocupar toda una manzana. Alfonso X, nacido en Toledo el día de San Clemente, fue uno de los monarcas que más donaciones otorgó a este monasterio.

Caviró, fecha algunas de las estancias de este monasterio, de las más antiguas que se conservan, gracias a la decoración heráldica que se puede apreciar todavía en ellas. Así, en el refectorio se localizó, tras la caída de una bomba en el año 1936, unos arcos de ladrillo de herradura, entrelazados, y un alfarje de madera, en el que se podían ver las armas de Fernando III el Santo, padre de Alfonso X, y de su mujer Beatriz de Suabia, lo que circunscribe el periodo de construcción de este alfarje a los años 1230 y 1235, o quizá ya al reinado de Alfonso X, entre 1252 y 1284.

En una época más moderna, a lo largo del siglo XVI, el convento se remodeló casi totalmente. Alonso de Covarrubias reformó el prebisterio en 1534, construyendo también la puerta renacentista de acceso a la calle. Pero en 1556 se produjo un incendio que destruyó gran parte del edificio. Fueron dos hermanos de Francisco de Villalpando, Juan del Corral y Rui Díaz del Corral los que repararon el coro, con su azulejería, y la iglesia. Nicolás de Vergara el Mozo se encargó de uno de los dos patios, el principal, y José Ortega del otro. Otras reformas llevadas a cabo a lo largo de

los años siguientes, de menor importancia, quedan recogidas en los documentos del propio archivo del convento, recogidos bajo la signatura 774: obras y reparaciones bajo la dirección Juan Bautista Monegro, entre 1598 y 1604, otra obra en el claustro, en 1663, en el altar, en 1773 y en la torre en 1852. La iglesia y coro del convento de San Clemente son uno de los ejemplos más ilustrativos de la pervivencia de formas góticas. Principalmente bóvedas de crucería, en el renacimiento toledano.

La sala capitular tiene uno de los conjuntos de azulejos más interesantes. En el suelo los de arista del siglo XVI forman figuras geométricas intercalándose con ladrillos rojos.

### **COLEGIO DONCELLAS NOBLES**

El Colegio Doncellas Nobles está situado en la Cuesta del Colegio de Doncellas.

Se considera uno de los edificios más representativos del final de Barroco y el principio del Neoclasicismo en Toledo. En el año 1551 el Cardenal Juan Martínez Siliceo fundó el Colegio de Doncellas Nobles, para formar a niñas y jóvenes.

La sede de esta institución fueron unas casas compradas a Don Gómez Manrique de Ayala, frente a la parroquia de San Román y el convento de San Clemente, pero ya a partir de 1554 se trasladaron al lugar donde continua en la actualidad, a unas casas compradas a Diego Hurtado de Mendoza, Conde de Melito. Las obras comenzaron enseguida, en el año 1557, con pequeñas reformas que continuaron hasta 1573.

En el año 1565 se inició la obra de la iglesia, con el mismo maestro de obras que en las otras estancias, Gerónimo de Espinosa. Marías describe los trabajos realizados: levantar dos sacristías, una encima de la otra, comunicadas por una escalera, dos coros y dos capillas, construir una bóveda de medio cañón para sustituir a las viejas, y otra de arista en la entrada de la escalera principal y abrir dos puertas, a la plaza y al patio.

En 1570 se arreglaron y blanquearon otras dependencias: la cocina, la caballeriza, el zaguán, el patio y dos palacios, el oratorio, y se hicieron dos corredores y una escalera para llegar a la azotea.

Ya en el siglo XVIII, Ventura Rodríguez se encargó de reformar todo el edificio, de nuevo por iniciativa del Cardenal Lorenzana. En 1763 se realiza la portada, y en 1775 Rodríguez comienza con una galería, siguiendo con el patio principal, que se agrandó, derribando el anterior, y terminando con la escalera. Además se adecentaron otras dependencias interiores, las galerías y el coro. Según Parro, la imposibilidad de construir una nueva planta y la necesidad de conservar parte de lo que existía, tuvo como consecuencia una falta de unidad del conjunto y la ausencia de una fachada monumental. La única que se pudo crear, con sus galerías sostenidas por columnas y pilastras, de sillería, antepechos de hierro, etc., cae hacia el interior, en el patio.

Los paramentos son, en general, de aparejo mixto ladrillo – mampostería, presentando unos pequeños orificios entre los lados menores de las hiladas de ladrillo. La cúpula no queda trasdosada y todos los volúmenes son cúbicos y de netos perfiles rectilíneos. Una sucesión de vanos, bajo los cuales se suceden asimismo diversos motivos decorativos en ladrillo, quedan dispuestos en las partes altas de los muros y, aunque sin celosías de madera, responden a la misma idea de los conventos de clausura. Las portadas de iglesia y colegio, que se abren a la plaza del Cardenal Silíceo, son de piedra y tipo retablo.

La última fase de esta edificación se desarrolla entre 1900 y 1903, cuando el director de la institución, Luis Fernández de Lara, decide que necesita ser ampliado. Se emplea para ello el solar próximo al inmueble, donde existían dos viviendas. El nuevo edificio es un diseño del arquitecto Santiago Castellanos. Tiene planta cuadrada, con tres pisos sobre cimentación de granito, que sirve de base a los lienzos de ladrillo. Los vanos exteriores guardan una composición simétrica y se repiten con cierta equidistancia y ritmo. Son adintelados y están protegidos con rejas. Entre ellos destacan las múltiples combinaciones geométricas de los ladrillos que se convierten en la base de la decoración.

El edificio tiene en sus tratamientos un carácter historicista neomudéjar. Constructivamente está realizado con estructura metálica que se hace patente en elementos singulares como el pasaje elevado que comunica el edificio primitivo con esta ampliación donde se evidencia la estructura roblonada.

## **APÉNDICE 2: Datación de ladrillos por Luminiscencia**

---

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*

En la actualidad, existen diversos métodos de datación utilizados dentro del campo del arte y de la arqueología, tales como los métodos magnéticos, los basados en: (i) fenómenos nucleares naturales (Carbono-14, Potasio-Argon, etc) y (ii) daños producidos por las radiaciones ionizantes (Resonancia de Spin Electrónico, RSE; Luminiscencia Ópticamente Estimulada, OSL o Termoluminiscencia, TL).

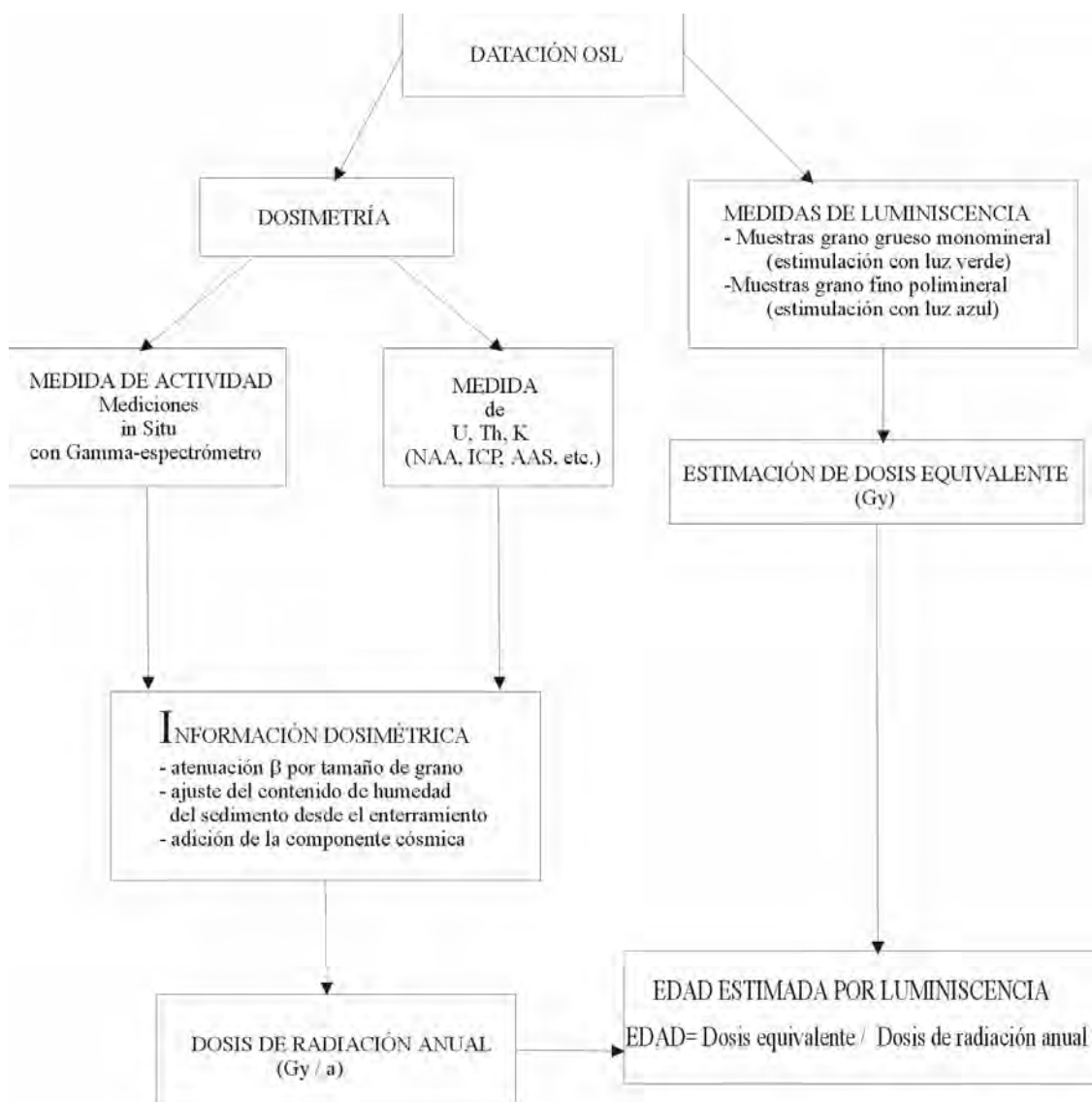


Figura . Pasos a seguir para calcular la edad por OSL.

La datación por TL fue desarrollada en los años 60 con para su aplicación en materiales cerámicos (Aitken, 1985). Mediante el calentamiento de la cerámica se observó que la luminiscencia obtenida era proporcional a la radiación recibida por la muestra desde el momento de su cocción. El uso de la TL se extendió a sedimentos (sin cocer) cuando se supo que la luz natural tenía un efecto similar en la puesta a cero del "reloj del tiempo" (blanqueo) al que ejerce la cocción con la cerámica (Wintle y Huntley, 1980). Recientemente se ha desarrollado un método de datación mediante OSL donde se emplea luz verde (GLSL), azul (BLSL) o infrarrojos (IRSL), en lugar de calor, para estimular la luminiscencia en sedimentos (Huntley et al., 1985; Hutt et al., 1988; Godfrey-Smith et al., 1988). A partir de las medidas de luminiscencia, se puede estimar la dosis recibida por la muestra desde el enterramiento, es decir la dosis equivalente ( $D_e$ ). Conociendo  $D_e$  y la dosis de radiación anual que se estima a partir de la actividad de los radioisótopos que hay tanto en el medio como en la muestra, se calcula la edad de la muestra.

El propósito del presente trabajo consiste en la datación de ladrillos históricos mediante OSL, para confirmar los datos documentados en la datación arqueológica. Se ha empleado OSL, ya que se considera una técnica más precisa que la TL al determinar la edad del material. En el estudio, se han seleccionado 6 muestras de ladrillos correspondientes a edificios históricos o restos de los mismos de la Ciudad de Toledo pertenecientes a 5 períodos históricos diferentes.

Dentro de lo que es la técnica de datación mediante OSL se ha empleado una nueva metodología rápida y efectiva utilizada hasta ahora en datación de sedimentos geológicos y aplicada por primera vez, en esta ocasión, para determinar la edad de materiales cerámicos en el laboratorio de investigación en Arqueología e Historia de Arte de la Universidad de Oxford (Research Laboratory for Archaeology and the History of Art) (RLAHA).

### **Principios de la datación por Luminiscencia**

I) Tanto TL como OSL son procesos en los cuales un sólido, ya sea aislante o semiconductor, emite luz tras un calentamiento o iluminación (respectivamente). Para que este proceso tenga lugar es necesario que el sólido haya absorbido previamente



energía de radiación. Cuando una cerámica es calentada, durante su fabricación o en algún momento de su uso, y cuando un sedimento es expuesto a la luz solar antes de su deposición, la TL/OSL adquirida a lo largo de su vida geológica es eliminada. El "reloj" luminiscente es puesto a cero. Por tanto, la TL/OSL se acumula en respuesta a la radiación ionizante recibida durante el periodo de enterramiento de la cerámica o sedimento. El nivel de TL/OSL observado en muestras antiguas depende de la *dosis de radiación absorbida*, y por tanto se puede relacionar con el tiempo transcurrido desde el último calentamiento / iluminación una vez que se ha calculado la *dosis anual recibida* (durante el enterramiento), que a su vez está compuesta por la dosis ambiental (calculada mediante dosímetros) y dosis interna recibida por el ladrillo (radionúclidos naturales de Uranio, Torio y Potasio).

### Introducción a los mecanismos físicos implicados

Cuando la radiación ionizante (predominantemente alfa, beta o radiación gamma) interacciona con una red cristalina aislada (cuarzo o feldespato por ejemplo), tiene lugar una redistribución de las cargas electrónicas de la red. Los electrones se disponen en bandas de energía con ciertos valores, entre las cuales, las dos más externas son la banda de valencia y la de conducción, existiendo entre ellas un vacío o "gap" en el cual no es posible, en un cristal ideal, que se sitúe un electrón (Fig.1).

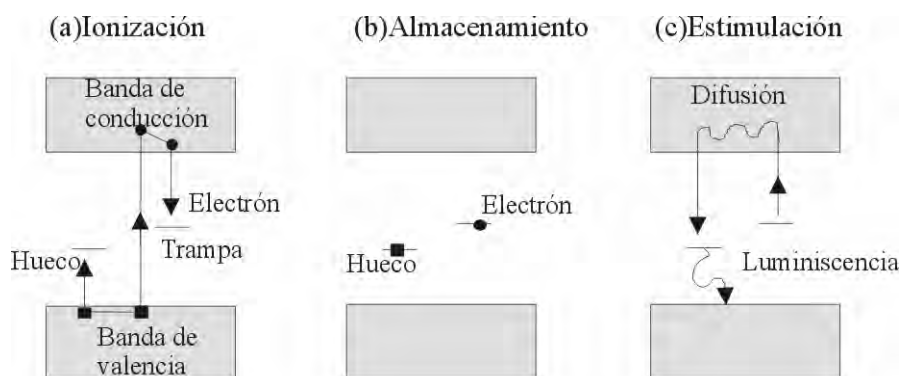


Figura. Representación del nivel de energía del proceso de luminiscencia en un semiconductor (Aitken, 1990).

Sin embargo, las impurezas y defectos presentes en todo cristal provocan la aparición de valores energéticos posibles dentro de ese gap, localizados en esos mismos defectos. Como se ha indicado anteriormente, cuando un material, cerámico en nuestro caso de estudio, sufre la acción de las radiaciones ionizantes, procedentes de elementos radiactivos existentes en la naturaleza, se producen procesos de ionización en sus átomos, produciendo pares electrón-hueco. Los electrones así existentes, en la banda de conducción, en su movimiento de difusión por el cristal, pueden quedar atrapados en defectos cristalinos de diferente naturaleza, que son conocidos con el nombre de "trampas". Los electrones son desalojados de las capas externas de los átomos y aunque la mayoría regresa inmediatamente, una determinada proporción escapa y quedan atrapados en lugares metaestables dentro de la red. La redistribución de cargas de la red continúa durante la exposición a la radiación, y la cantidad de carga atrapada está por tanto relacionada con la duración y la intensidad de exposición a la radiación (ignorando los efectos de saturación).

Incluso aunque los electrones estén atrapados en lugares metaestables, éstos pasan a ser "libres" si experimentan ciertas condiciones (si el cristal es calentado y/o iluminado). Es decir, los electrones permanecerán en las "trampas" hasta que se les suministre la energía necesaria, por ejemplo en forma de calor, que les permita vencer la barrera energética que los retiene. Una vez liberados, los electrones pasarán de nuevo a la banda de conducción del material, volviendo a quedar atrapados o en su movimiento de difusión pueden ser atraídos por los huecos existentes ocupando una posición vacante proporcionada por la ausencia de un electrón ("trampa"). Esto último se denomina "recombinación" y la localización de la trampa se denomina "centro de recombinación). Cuando se produce una recombinación, una proporción de la energía del electrón es disipada. Dependiendo de la naturaleza del centro donde se produce la recombinación, esta energía se disipa como calor y/o luz. Un cierto número de estas recombinaciones tiene lugar en centros luminiscentes y como consecuencia se produce la emisión de radiación visible, característica del fenómeno de la luminiscencia. Cuando el grano cristalino es calentado o iluminado tras haber sido irradiado ("dosis") la cantidad total de luz emitida estará por tanto relacionada con el número de electrones liberados y con los sitios de recombinación disponibles. Este es el principio fundamental según el cual se basa la datación por luminiscencia,

señalando que cuando se estimula (ya sea con luz o calor) la cantidad de luz emitida por la muestra cristalina es proporcional a la dosis total de radiación absorbida (ignorando los efectos de saturación de la señal). Es decir, la intensidad de la radiación termoluminiscente obtenida es proporcional a la dosis de radiación recibida por el material y, en consecuencia, es función del tiempo de exposición.

Los sedimentos, habitualmente, contienen bajas concentraciones de uranio, torio y potasio que producen, a lo largo de periodos de tiempo geológicos, un flujo constante de radiación ionizante. La cantidad de luminiscencia emitida es proporcional a la *dosis acumulada* y con la *dosis anual* se puede determinar la edad. La edad calculada es el tiempo transcurrido desde que la muestra de sedimento fue expuesta por última vez a la luz solar, o desde que la cerámica fue calentada convenientemente ( $\approx 500^{\circ}\text{C}$ ), se produce la liberación de todos los electrones de las trampas ocupadas, y en consecuencia se producirá el borrado de la señal luminiscente, almacenada por la muestra, debida a su edad geológica originando "la puesta a cero" en el reloj natural del tiempo. A partir de este momento, el nuevo llenado de las trampas está condicionado a la dosis de radiación recibida por el material durante su tiempo arqueológico, que procede de los elementos radiactivos presentes en el propio material objeto de estudio y en el material circundante del medio, considerándose constante para los periodos de tiempo con que se trabaja dentro del campo del arte o de la arqueología.

En aquellos casos en los que no se conoce la tasa dosis las estimaciones se hacen a partir de análisis de laboratorio. La respuesta (sensibilidad) de la muestra a la dosis de radiación (cantidad de luz absorbida para una cantidad determinada de radiación, normalmente radiación beta) debe ser establecida ("curva de respuesta de dosis" o "curva de crecimiento"). A partir de esta relación se puede estimar la exposición de radiación equivalente (en la mayoría de los casos beta) requerida para producir la misma cantidad de luz que la observada seguido de la dosis ambiental. Esta estimación se denomina "*dosis equivalente*" ( $D_e$  medida en unidades de Gy (Gray, unidad de dosis absorbida)). La  $D_e$  es por tanto una estimación de la dosis total absorbida durante el periodo de irradiación. Dosis de laboratorio controladas son

empleadas para encontrar una dosis equivalente a la natural acumulada usando una fuente beta de estroncio adecuadamente calibrada.

Si se conoce la "*proporción de dosis*" (cantidad de radiación absorbida por unidad de tiempo), se puede calcular la duración del periodo de dosis utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Duración de periodo de dosis (edad, años)} = \frac{\text{Dosis equivalente } D_e \text{ (Gy)}}{\text{Proporción dosis (Gy / a)}}$$

es decir,

$$\text{Edad (años)} = \frac{\text{Dosis de radiación Total recibida y acumulada en el material (Gy)}}{\text{Dosis de radiación anual (dosis ambiental + dosis interna) (Gy / a)}}$$

### **Determinación de la dosis anual**

La dosis anual, recibida por un material cerámico, proviene de una serie de radionúclidos presentes siempre, en mayor o menor proporción, en la muestra bajo estudio y en el medio que lo rodea, y que generalmente son: los radionúclidos originados en las cadenas de desintegración del uranio ( $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ ), del torio ( $^{232}\text{Th}$ ) y del potasio ( $^{40}\text{K}$ ). Existiendo también una contribución importante a esta dosis anual, procedente de la denominada radiación cósmica.

Cada uno de estos radionúclidos contribuye de forma distinta a la dosis anual, dependiendo esta contribución de su concentración y del tipo de radiación emitida. Así, la expresión anterior se puede expresar como:

$$\text{EDAD} = \frac{\text{Dosis total recibida}}{k \cdot D_{\alpha} + D_{\beta} + D_{\gamma}}$$

donde  $D_{\alpha}$ ,  $D_{\beta}$  y  $D_{\gamma}$  representan las contribuciones a la dosis anual, procedentes de los diferentes tipos de radiaciones recibidas, y  $k$  es un factor de corrección de la dosis alfa, dada la diferente efectividad para producir TL de esta radiación respecto a la radiación  $\beta$  y  $\gamma$ , y cuyo valor oscila generalmente entre 0.1 y 0.5.

En la práctica, la medida de estas dosis anuales puede realizarse mediante métodos directos o indirectos para poder determinar la componente de dosis ambiental. Los métodos directos están basados en la utilización de materiales altamente sensibles a la producción de TL ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ ,  $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , etc), conocidos como dosímetros. La ubicación adecuada de uno de estos dosímetros, en el lugar de toma de muestras, permite, transcurrido un período de tiempo previamente establecido, medir su respuesta TL.

A pesar de la gran precisión de estos métodos directos, y a consecuencia de los largos períodos de exposición a las radiaciones que necesitan los dosímetros, en la práctica son más utilizados los métodos indirectos para la medida de las dosis ambientales y dosis interna de las muestras que constituyen la dosis anual. Así, el cálculo de (1) la dosis interna, (2) la dosis de la estructura y (3) fachada donde se encuentran las muestras y la dosis del suelo que las rodean (el cual debe ser lo más homogéneo posible) debida al contenido de U, Th y K, suelen estimarse por (1) espectrometría gamma; (2) conteo de partículas alfa mediante centelleo sólido con ZnS, o bien con un Geiger-Müller (para conteo de partículas beta procedente del  $^{40}\text{K}$ ) y en ocasiones por fotometría de llama. Para determinar la componente de dosis ambiental, hay que tener en cuenta, además, la contribución debida a la radiación cósmica que suele tener un valor constante de 0,15mGy/a calculado por medida directa de la misma, en el lugar de la toma de muestras, con contadores de centelleo sólido de (INa (Tl)).

Por tanto la dosis anual está constituida por una serie de contribuciones parciales, que se observa con detalle en la siguiente ecuación:

$$\text{EDAD} = \frac{\text{Dosis total recibida}}{kD_{\alpha}(U + \text{Th}) + D_{\beta}(U + \text{Th}) + D_{\beta}(\text{K}) + D_{\gamma}(U + \text{Th}) + D_{\gamma}(\text{K}) + D_{\gamma}(\text{ext}) + \text{R.C}}$$

En relación con la determinación de la dosis anual, es importante tener en cuenta los contenidos en agua tanto de la muestra que se estudia como del medio circundante. El agua presente en dicho medio absorbe parte de la radiación que debería llegar a la muestra y en consecuencia los valores de las dosis anuales alfa, beta y gamma se ven

atenuados y por tanto deben ser corregidos en la ecuación anterior, según las siguientes expresiones:

$$D\alpha = \frac{D\alpha(\sec a)}{1 + ((Wh / Ws) - 1)1.5}$$

$$D\beta = \frac{D\beta(\sec a)}{1 + ((Wh / Ws) - 1)1.25}$$

$$D\gamma = \frac{D\gamma(\sec a)}{1 + ((Wh / Ws) - 1)1.14}$$

Para evaluar las ecuaciones anteriores es necesario determinar el incremento de peso, tanto de la muestra como del terreno, con el agua, determinándose el valor máximo mediante la medida del agua de saturación. La estimación del agua de saturación se puede calcular de manera indirecta sumergiendo la muestra en agua durante 24h, se calcula el peso húmedo (Ph), y tras secarla en una estufa a 120°C se calcula el peso de la muestra en seco (Ps) :

$$\text{Agua de saturación (\%)} = \frac{Ph - Ps}{Ph} \times 100$$

Los valores del contenido de agua in situ son interesantes para establecer el porcentaje medio de agua en el enclave, considerando las posibles fluctuaciones anuales a lo largo de grandes períodos de tiempo.

### **Determinación de la dosis Total o Dosis equivalente**

La dosis total de radiación recibida por una muestra está relacionada directamente con la intensidad de la emisión luminiscente de la misma. Ahora bien, dicha dosis no puede ser medida directamente de la curva de termoluminiscencia natural, ya que cada material sometido a irradiación tiene una respuesta luminiscente diferente. Por tanto, para cada muestra, es necesario determinar la luminiscencia natural y la luminiscencia inducida por dosis beta de irradiación conocidas. La medida de las intensidades de luminiscencia se puede realizar en la práctica por métodos diferentes. Para la TL puede emplearse la técnica de grano fino, técnica de la inclusión de cuarzo,



técnica del circón, técnica del feldespato, método de dosis previa, método de la sustracción o método de la fototransferencia electrónica. Para la OSL puede emplearse el método protocolo de regeneración de dosis con alícuotas individuales, en granos finos poliminerale, metodología aplicada habitualmente para datar cerámicas, y que se ha aplicado en este trabajo para la datación de los materiales cerámicos. Una cerámica, generalmente puede considerarse como un conjunto heterogéneo de granos minerales de cuarzo, feldespato, calcita y una matriz de minerales arcillosos. La radiación alfa, al incidir sobre un material cerámico recorre una distancia a través del mismo, del orden de  $\mu\text{m}$ , antes de perder toda su energía; la radiación beta, en cambio, tiene un rango de actuación del orden de mm, y la radiación gamma es capaz de dejar su energía a lo largo de varios cm de la cerámica. Por tanto, dependiendo del tamaño de grano de los minerales que se seleccionen, la contribución de las distintas radiaciones a la intensidad luminiscente que se mida, sufrirá variaciones.

En la técnica de grano fino, se selecciona la materia mineral con un tamaño de grano de entre 2-10 $\mu\text{m}$ , considerando que ha sido afectada por los tres tipos de radiación indicados.

Una vez preparadas las muestras, estas deben ser sometidas a procesos de calentamiento, en atmósfera de nitrógeno o argón, y la emisión luminiscente generada es recogida mediante un tubo fotomultiplicador, la cual ampliada convenientemente es enviada a un ordenador, donde se almacenan las representaciones de intensidad de TL y/o OSL frente a temperatura. El sistema está provisto de una fuente de radiación  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , permitiendo la irradiación de las muestras bajo estudio a diferentes tiempos de exposición. De esta forma se obtiene la respuesta debida a la emisión de fondo, la luminiscencia natural y la luminiscencia inducida por diferentes dosis de irradiación. Los datos así obtenidos permiten medir las relaciones entre la intensidad de luminiscencia natural de las muestras y las inducidas, mostrando la temperatura o región de temperaturas donde la respuesta de luminiscencia es lo suficientemente alta y estable para realizar medidas precisas de la misma. Estas intensidades de luminiscencia natural e inducida se representan frente a las dosis de irradiación efectuadas, y de la extrapolación de la recta obtenida al eje de abscisas, es determinada la dosis de radiación necesaria para originar en la muestra bajo estudio

una respuesta de luminiscencia igual a la natural observada en ella, y conocida como dosis equivalente (DE).

En la práctica se observa con frecuencia que algunos materiales, a bajas dosis, presentan un comportamiento en la señal de luminiscencia de tipo supralinear en función de la dosis de radiación beta. Comportamiento, que de manifestarse debe ser medido realizando la corrección oportuna a la dosis equivalente hallada. Estas medidas de los coeficientes de supralinealidad se realizan de forma similar al

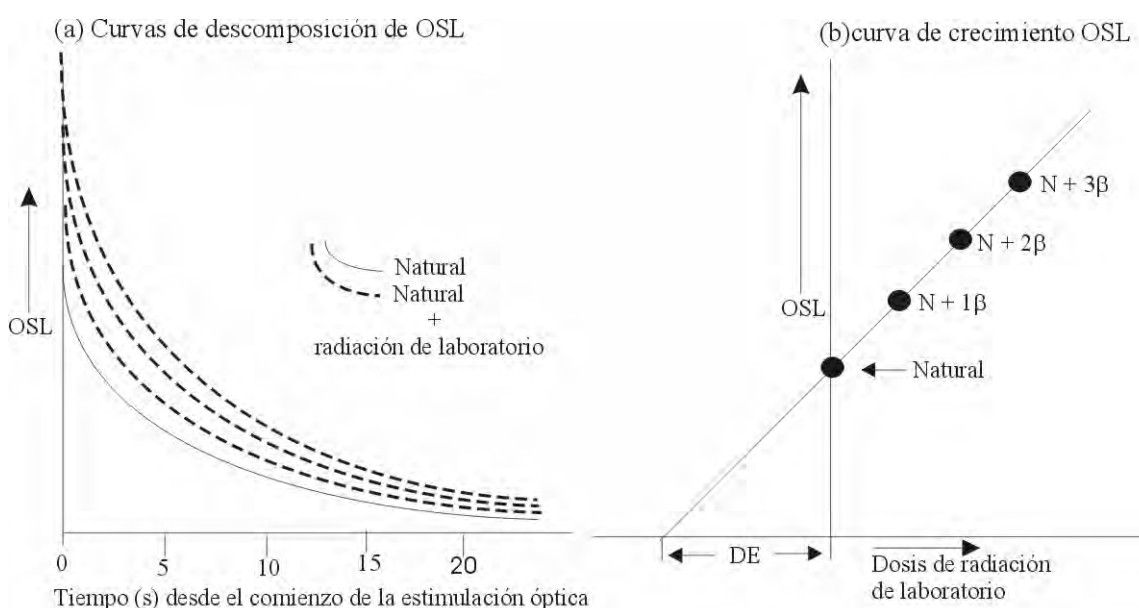


Figura . (A) Curvas de descomposición de las alícuotas de muestras con el incremento de las dosis de radiación de laboratorio a sus dosis naturales adquiridas. (B) Integración de la señal de OSL para formar una curva de crecimiento de dosis aditiva.

mostrado en el caso de las dosis equivalentes, pero sobre muestras a las que previamente se les ha realizado un borrado de la luminiscencia natural.

En la práctica, dado que la respuesta de las muestras a la irradiación es un proceso complejo, el cálculo de la dosis equivalente (DE) puede verse complicado básicamente por dos factores: el decaimiento de la emisión de luminiscente o "fading" y la luminiscencia espúrea. El primero consiste en una reducción importante de la emisión

de TL, inducida por la dosis con el tiempo, lo cual se traduce en la determinación de una dosis total sensiblemente inferior a la se debería encontrar de no existir este fenómeno. En aquellos casos en donde se presente este comportamiento, existen procedimientos para eliminar en gran parte, la componente inestable de la emisión que normalmente suele aparecer a bajas temperaturas. El otro problema consiste en la presencia de la luminiscencia espúrea, que enmascara la verdadera emisión de luminiscencia de la muestra. Esta puede deberse a elevaciones de la carga electrostática en la superficie de la muestra; a una transferencia de carga, no deseada, desde trampas de menor energía hasta centros luminiscentes durante la exposición de luz, esto es la TL fototranferida (Niewiadomski, 1976). También puede deberse a la triboluminiscencia, en la que se produce una captura de carga en trampas termoluminiscentes tras someter al mineral a efectos mecánicos (fricción, pulverización (Walton, 1977). Otra causa de la TL espúrea podría deberse a la quimiluminiscencia, producida por la oxidación de impurezas en la superficie. La humedad es otro factor que influye, en el sentido de que cuanto menos higroscópico sea el material, menor es la alteración en la emisión luminiscente.

### **Aplicaciones de la datación por luminiscencia**

La datación por luminiscencia es particularmente apropiada ante la dificultad de aplicar otras técnicas como p. ej el empleo del radiocarbono o al no disponer de material adecuado o para determinar edades por encima del límite de edad del radiocarbono. También es de utilidad para aplicaciones afectadas por los efectos meseta del radiocarbono (por ejemplo después del 1700 años DC, contextos anteriores a la edad del hierro, escalas de tiempo glaciares tardías), cuando la relación entre los materiales orgánicos y los contextos arqueológicos no están claros. La ventaja particular de la datación mediante luminiscencia es que el método proporciona una fecha para el objeto arqueológico o depósito sedimentario. Así, sedimentos ricos en cuarzo y feldespato, que no se pueden datar por métodos de radiocarbono, pueden ser datados absolutamente ( $\pm 10\%$ ) con un rango de entre 100 a 200,000 años. En el caso de la datación de sedimentos mediante OSL, el material adecuado es arena o granos de cuarzo y feldespato tamaño limo ya que están habitualmente presentes a lo largo de todo el depósito.

### **Edad y precisión**

El rango de edad para piezas de alfarería y otras cerámicas cubre todo el período en el que estos materiales han sido fabricados. El rango típico para piedras o sedimentos (cocido o sin cocer) es de alrededor de 10 a 300,000 años. Las incertidumbres asociadas a la estimación de la edad se encuentran normalmente en el rango de  $\pm 3$  a  $\pm 8\%$ , aunque recientes desarrollos tecnológicos han permitido hacer mediciones de luminiscencia con una precisión de  $\pm 1$  a  $\pm 2\%$  en circunstancias favorables.

### **Requisitos de las muestras**

Las cerámicas, sílex o piedra deben haber sido calentados hasta una temperatura nunca superior a  $350^{\circ}\text{C}$  en el pasado. Es importante un tamaño mínimo de las muestras que asegure una cantidad suficiente de muestra a ya que hay que eliminar la capa externa de unos 2 mm de espesor en toda la superficie, capa expuesta a la luz blanca que actúa como agente inhibidor de la emisión luminiscente. Aunque varía dependiendo de la composición del material, normalmente se necesitan fragmentos de al menos  $0,5 \times 2 \times 2$  cm. También es necesario contar con una muestra de tierra o sedimento (al menos 100g) en el cual la cerámica, sílex u otro material ha estado enterrado para determinar el contenido radiactivo natural que ha sido responsable de la dosis absorbida por el material a analizar.

Las muestras de sedimentos deben haber estado expuestas a suficiente cantidad de luz solar inmediatamente antes de la deposición para poner a "cero" la señal de OSL. Los sedimentos que se conoce que proporcionan unas buenas dataciones con OSL incluyen arenas de dunas, margas, arena marina, arena fluvial, depósitos de lagos y aluviones. Otros contextos sedimentarios pueden ser adecuados en ciertas circunstancias incluyendo sedimentos glaciares, depósitos coluviales y de taludes, sedimentos de relleno de fosas y otros contextos de deposición rápida. Es conveniente discutir los detalles de los diferentes ambientes sedimentarios con personal cualificado en Datación por Luminiscencia antes de realizar la toma de muestras.

## **Toma de muestras**

La toma de muestras no es un proceso trivial ya que una mala elección conlleva a un falseamiento en los resultados. En este sentido, es necesario hacer un estudio exhaustivo del emplazamiento de la muestra, detallando los objetos que puedan perturbar el valor final de la datación, y sobre todo medir la contribución ambiental de la *dosis de radiación* para lo que se emplea un espectrómetro gamma portátil o un Geiger-Müller.

Además para cada pieza a datar necesita una muestra testigo representativa de la tierra/sedimento de los depósitos de alrededor hasta una distancia de unos 20-30 cm. En estas circunstancias es altamente deseable que los depósitos sean lo más uniforme posible y que la muestra se tome de los laterales (bordes del foso o cambios en el tipo de suelo), o de una profundidad de menos de 30 cm desde la superficie hasta donde se toma la muestra.

## **Ejemplos de aplicación:**

### **Muestras**

Las muestras de ladrillos históricos seleccionadas para realizar los análisis de luminiscencia para datar la edad de las mismas corresponden a cinco periódicos históricos diferentes según documentación arqueológica: Romano, Islámico, Románico - Mudéjar, Neoclásico y Contemporáneo. Por si alguna de las 5 muestras previstas inicialmente no ofrecían resultados favorables, un total de 7 muestras fueron analizadas. A las muestras seleccionadas se les asignó la nomenclatura utilizada en el laboratorio de análisis de Arqueología e Historia de Arte de la Universidad de Oxford, como sigue: muestra SEM (X1579), FAT (X1580), CG2-R (X1581), CG2-W (X1582), AL1 (X1583), CAB (X1584) y CAH (X1585).

### **Preparación de las muestras**

**Método 1.** En el laboratorio de Oxford se efectuaron los análisis de OSL aplicando la "Post-IR blue OSL", metodología que ofrece buenos resultados con la ventaja de no necesitar preparación de la muestra y obtención de datos tan sólo en dos días.

Para la preparación de las muestras simplemente se ha utilizado un taladro mecánico con una punta de unos 2 mm, para eliminar los 2 mm superficiales del ladrillo, raspando en una zona adecuada sin fracturas y sin grandes granos minerales. A continuación se eliminan aquellos restos que pudiesen quedar mediante golpecitos secos. En el centro de la zona raspada se realiza un pequeño orificio en el que la muestra extraída se recoge para tamizarla en un tamiz de 90  $\mu\text{m}$ . Al taladrar la muestra ha quedado triturada con un tamaño de grano muy fino < de 90  $\mu\text{m}$ . Se preparan unos pequeños discos de aluminio. Se añade una cantidad aproximada de 2-3 mg de muestra extraída de cada ladrillo, quedando adheridas a los discos mediante silicona; en total 3 alícuotas por muestra. La preparación de la muestra se efectúa en una habitación de luz amarilla, para evitar el blanqueo de las muestras, ya que si estas son expuestas a la luz natural se produciría el borrado de la señal de luminiscencia, de ahí el eliminar los dos milímetros superficiales de cada muestra.

A continuación se introdujeron todos los discos en el equipo de OSL y se programó una serie de ciclos a los que las muestras debieron ser sometidas.

**Método 2.** En el laboratorio de Sheffield se llevaron a cabo los análisis de OSL tradicionales, con su respectiva preparación de muestras, necesitando un total de 10 días mínimo para la obtención de resultados. Esta misma preparación de muestra es la empleada para la datación de cerámicas por Termoluminiscencia.

Las muestras analizadas por el método tradicional en el laboratorio de Sheffield, requerían ser cortadas por todos sus bordes superficiales (eliminación ó "pelado" de los 2 mm superficiales expuestos a la luz solar). Al no contar dicho laboratorio con las herramientas adecuadas (por ser laboratorio especializado principalmente en sedimentos), las muestras se cortaron y molieron previamente en el laboratorio de luminiscencia del CIEMAT (Madrid).

Para realizar la operación de "pelado de muestras", se requiere un lugar oscuro de luz roja tipo laboratorio fotográfico. Una vez peladas las muestras, éstas son molidas con mortero de ágata. A continuación deben tamizarse con tamices de luz de malla <0.90  $\mu\text{m}$  y de 0.120  $\mu\text{m}$  para obtener así la fracción de tamaño de grano intermedio, que será utilizada para la extracción de los granos de cuarzo mediante el uso de ácidos.



La preparación de muestras es una tarea delicada que debe hacerse con sumo cuidado para la correcta obtención de la señal requerida. Así, los pasos a seguir son:

1. Se añade a cada muestra ya molida y tamizada con el tamaño de grano requerido una disolución de ácido clorhídrico (10%) para eliminar los carbonatos presentes en la muestra. Se deja reposar, se lava con agua destilada y se vuelve a añadir HCl para asegurar la completa eliminación de carbonatos, lavando de nuevo con agua destilada.
2. A continuación se pasará a separar el cuarzo y los feldespatos presentes en la muestra de los minerales pesados. Para ello utilizaremos un líquido denso como el polytungstato sódico diluido con agua hasta la obtención de una densidad de líquido de  $2.7 \text{ g/cm}^3$ , permitiendo así la separación de los minerales pesados, los cuales quedarán el fondo de la probeta por tener una densidad mayor que la del líquido, mientras que el cuarzo y los feldespatos quedarán flotando, tras ser introducidos en una centrifugadora para su correcta mezcla y separación. Una vez hecho esto, se introduce la parte inferior de la probeta, en nitrógeno líquido para congelar la fracción donde se encuentran los minerales pesados. Con una bomba de vacío y papel de filtro de unos 150 mm de diámetro extraemos la fracción sin congelar que contiene el cuarzo y los feldespatos, lavando hasta 3 ó 4 veces con agua destilada para eliminar todo el polytungstato. Este puede ser reutilizado, debido a su elevado coste, introduciéndolo en estufa hasta que se evapore la casi totalidad del agua.
3. El paso siguiente es la eliminación de los feldespatos y de la capa más externa, de  $1\mu\text{m}$ , de los granos de cuarzo mediante ataque con ácido fluorhídrico. Una vez hecho esto se deben lavar bien las muestras con agua destilada y dejarlas secar en estufa a pocos grados por encima de temperatura ambiente.
4. Finalmente, se debe tamizar la muestra con un tamiz de malla  $< 0.90\mu\text{m}$ , para separar los feldespatos, que han sido atacados con el ácido HF, de los granos de cuarzo que se utilizarán para la medición de la señal de OSL.

En este caso también se prepararon pequeños discos de aluminio añadiendo una cantidad de unos 2-3 mg de muestra, quedando adheridas a los discos mediante un sprait de silicona. También se prepararon 3 alícuotas por muestra. A continuación se

introdujeron todos los discos en el equipo de OSL y se programó una serie de ciclos a los que las muestras debieron ser sometidas.

### **Método y procedimiento utilizado**

**Método 1.** En el laboratorio de Oxford se efectuaron los análisis de OSL aplicando la "Post-IR blue OSL" (Banerjee et al. 2001), metodología que ofrece buenos resultados con la ventaja de no necesitar preparación de la muestra y obtención de datos tan sólo en dos días. Se ha utilizado un equipo TL/OSL reader Mini -Sys II T-Da-15, Risø del National Laboratory Roskilde Denmark.

Se realizan las medidas de OSL programándose una serie de ciclos a los que las muestras debieron ser sometidas siguiendo el método del "Post-IR blue OSL" descrito por Banerjee et al. 2001. Los ciclos para determinar la *dosis equivalente* ( $D_e$ ) fueron los que se muestran en la Tabla 5:

**Tabla 1.** Ciclos de regeneración de alícuotas simples para estimación de la  $D_e$ .

Luminiscencia ópticamente estimulada		Time	30 s ó 1.5 Gy	60 s ó 3 Gy	90 s ó 4.5 Gy	120 s ó 6 Gy	-	30 s ó 1.5 Gy		
Corrección de sensibilidad	1	1 ciclo SAR	$\beta_R$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_0$	$\beta_{IR \approx 1}$	
	2		Calentamiento a 5°C/s hasta 220°C y mantenimiento durante 10s							
	3		Calentamiento a 5°C/s hasta 50°C al 90% de potencia durante 60s							
	4		Calentamiento a 5°C/s hasta 125°C al 90% de potencia durante 50s							
	5		30 s ó 1.5 Gy							
	6		Calentamiento a 5°C/s hasta 200°C y mantenimiento durante 10s							
	7		Calentamiento a 5°C/s hasta 50°C al 90% de potencia durante 60s							
	8		Calentamiento a 5°C/s hasta 125°C al 90% de potencia durante 50s							
Post IR-Blue OSL										

$\beta_R$ = Dosis de radiación  $\beta$  que se va a utilizar para cada paso del ciclo "SAR". Es decir, los pasos 2 a 8 se repetirán utilizando diferentes tiempos de radiación  $\beta$ .

$\beta_T$ = Beta test

PH<sub>1</sub> (TL)= primer precalentamiento (señal termoluminiscente)

QH PH<sub>2</sub> (TL)=calentamiento rápido, segundo precalentamiento (señal termoluminiscente)

Un ciclo SAR (del inglés single aliquot regenerative-dose protocol) consiste en la estimación de la *dosis equivalente* ( $D_e$ ) mediante el protocolo de dosis regenerativa de alícuotas simples, en granos finos poliminerales, considerando el efecto de estimular la señal luminiscente con luz azul (OSL azul) después de estimular con luz infrarroja (IRSL), de ahí el nombre de Post IR-Blue OSL. Para ello se debe estudiar el efecto de procesos de regeneración repetidos (dosis de radiación, precalentamiento, estimulación con luz) sobre la sensibilidad de la señal.

En un ciclo repetido de medición de TL y OSL, los cambios de sensibilidad en la señal de TL a 110°C se correlacionan con las señales previas de OSL; por tanto es posible corregir estos cambios de sensibilidad en la señal natural y regenerada usando esta correlación. La señal de OSL de un test de dosis de radiación prefijado dado después de medir las señales naturales o regeneradas, se puede usar como monitor de sensibilidad; las señales de sensibilidad de OSL corregidas pueden ser derivadas dividiendo las señales de OSL naturales y regeneradas por sus subsecuentes señales de OSL del test de dosis. Para asegurar la corrección de sensibilidad se debe comprobar repitiendo la primera dosis de regeneración una vez terminadas las medidas de regeneración.

La tabla 5 refleja las secuencias de regeneración de una alícuota simple (Ciclo SAR), en la que una alícuota natural ( $D_0=0$  Gy) primero se calienta a una temperatura arbitraria en el rango entre 160-320°C durante 10 s (paso 2). Esta alícuota se estimula posteriormente con luz azul a 125°C durante 50 s para medir la OSL natural. Se aplica un dosis test (10-20% de la dosis natural) y la alícuota se vuelve a calentar a 200°C (paso 6) para evitar cargas de cualquier trampa superficial que pudiese ser térmicamente inestable a temperatura ambiente (como a 110°C trampa en el cuarzo). Se mide de nuevo la señal de OSL (paso 8). A continuación, se aplica una dosis de regeneración  $D_1$  ó  $\beta_1$ , seguida del precalentamiento y medición de la OSL regenerada (de nuevo pasos 2 y 4). Se vuelve a aplicar las dosis test, con precalentamiento a 200°C y medida de la señal OSL (pasos 6 y 8).

Las señales de OSL regeneradas a partir de una segunda y tercera dosis de regeneración ( $\beta_2$  y  $\beta_3$ ) (pasos 2 y 4) y las respectivas señales de dosis test (pasos 6 y 8) se miden de modo similar a las anteriores. Las tres dosis regenerativas suministradas tienen valores: aproximadamente igual a la dosis natural, un 10% superior a dicha dosis y un 10% inferior. La alícuota es sometida a una cuarta dosis de regeneración (igual a la primera dosis de regeneración), seguida de precalentamiento, y subsecuente medida de las señales regeneradas y la dosis de test. Las señales regeneradas de sensibilidad corregida se usan para reconstruir la región de la curva de crecimiento alrededor de la dosis natural; la sensibilidad de la señal natural corregida es después interpolada sobre la curva de crecimiento para obtener una estimación de la  $D_e$ . Finalmente, después de la última medida de la señal de la dosis test, se repite el ciclo de mediciones para una dosis  $D_5=0$  Gy ó  $\beta_0$ . La sensibilidad corregida de la señal de dosis cero, indica el punto de cualquier recuperación termal en la muestra. Los datos de estimulación azul fueron recogidos utilizando una alícuota, y los de IR y post-IR azul utilizando una segunda alícuota, incluyendo la estimulación IR (IRSL) a 50°C inmediatamente antes de ambas estimulaciones azules (pasos 3 y 7). La utilización de la estimulación mediante IRSL es básicamente para la eliminación de la señal que emiten los feldespatos, la cual dificulta la interpretación de los resultados.

Finalmente para estimar la dosis interna las muestras se analizaron por Activación de Neutrones, determinando los radionúclidos de Uranio, Torio y Potasio.

**Método 2.** En el laboratorio de Sheffield se llevaron a cabo los análisis de OSL tradicionales, con su respectiva preparación de muestras, necesitando un total de 10 días mínimo para la obtención de resultados. Esta misma preparación de muestra es la empleada para la datación de cerámicas por Termoluminiscencia. En este caso en lugar de utilizar toda la muestra polimineral se utiliza únicamente la señal del cuarzo. El ciclo programado es similar pero en este caso no se estimula con infrarrojos y la señal de OSL se produce con luz verde. La tabla siguiente recoge los ciclos aplicados.

**Tabla 2.** Ciclos aplicados para la estimación de la  $D_e$  mediante OSL tradicional.

	1	Precalentamiento a 2°C/s hasta 160°C durante 10 s	Medida natural
		OSL (verde) hasta 125°C durante 60s	
	2	50 s de fuente de radiación	Test de dosis
		Precalentamiento a 5°C/s hasta 160°C durante 0 s	corrección
	3	Curva de crecimiento (puntos de regeneración)	
$R_1$		25 s	Tiempo de radiación
$R_2$		50 s	
$R_3$		100 s	
$R_4$		0 s	
$R_5$		25 s (repetición)	

Durante el procedimiento de OSL utilizado, la muestra es estimulada para producir luminiscencia mediante la emisión de luz verde sobre la misma. Esta emisión de luminiscencia es monitorizada mediante un tubo multiplicador y utilizada para estimar cuanta radiación ionizante ha absorbido la muestra desde la última vez que fue expuesta a la luz (*dosis equivalente*).

Las dosis controladas de laboratorio se usan para encontrar una *dosis equivalente* a la acumulada naturalmente por la muestra usando una fuente calibrada de estroncio  $\beta$ .

## Resultados

Los resultados obtenidos de los análisis de activación de neutrones (NAA) para la determinación de los contenidos de Uranio, Torio y Potasio se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 3.** Contenido de U,Th, K y Rb (Dosis interna) de las muestras de ladrillos históricos

	K ppm	Rb ppm	Th ppm	U ppm	Palaeodose	Error
<b>X1579</b>	25100	135	28,00	3,27	0,06	0,02
<b>X1580</b>	20200	117	13,90	2,91	0,94	0,02
<b>X1581</b>	30600	161	15,20	2,97	4,33	0,13
<b>X1582</b>	22900	108	12,10	3,01	4,42	0,64
<b>X1583</b>	24500	151	13,80	3,05	3,39	0,36
<b>X1584</b>	28700	192	19,80	4,11	7,15	0,26
<b>X1585</b>	36500	191	22,10	3,44	7,08	0,41

Asumiendo que el ladrillo es infinito en todas las direcciones del espacio, y que las muestras tenían un 5 +/- 3 % de contenido de agua en el momento que se recogieron a aproximadamente 1 m de profundidad de enterramiento y que el tamaño de grano analizado tiene entre 20 y 90  $\mu\text{m}$ , se obtienen los siguientes edades (Tabla 2), estimadas en años DC con una incertidumbre de 1 sigma (68% de confianza), a partir de los datos de OSL e IRSL.

**Tabla 4.** Edades estimadas por luminiscencia para las muestras de ladrillos históricos

Muestra	Código de Laboratorio	OSL	IRSL
SEM	X1579	1990 +/- 4	1955 +/- 5
FAT	X1580	1750 +/- 14	1780 +/- 30
CG2-R	X1581	1095 +/- 55	1250 +/- 100
CG2-W	X1582	865 +/- 175	915 +/- 115
ALI	X1583	1190 +/-100	1005 +/- 90
CAB	X1584	635 +/- 95	785 +/- 95



### **APÉNDICE 3: Micro-nódulos de manganeso en ladrillos históricos**

Romanos, Judíos, Árabes y Cristianos construyeron la antigua ciudad de Toledo con ladrillos como principal material de construcción. Micro-nódulos de manganeso (de alrededor de 2  $\mu\text{m}$  de diámetro) han precipitado bajo una película orgánica sobre la superficie externa de algunos ladrillos. Recientes actividades antropogénicas tales como emisiones industriales, plantas de fundición, o contaminación del tráfico y los hogares han alterado estos antiguos ladrillos. Los microanálisis de energía dispersiva de rayos X (cuya abreviatura en inglés es XPS) realizados en estos micro-nódulos muestran Al, Si, Ca, K, Fe y Mn, con algunas especies de carbono. Los átomos de manganeso están presentes sólo como  $\text{Mn}^{4+}$  y los de hierro como  $\text{Fe}^{3+}$  (mezclas de  $\text{FeOOH-Fe}_2\text{O}_3$ ). La gran concentración de algas del Río Tajo y de los embalses del Torcón y Guajaraz sugieren que los micro-nódulos de manganeso se han formado a partir de soluciones acuosas ricas en Permanganato Potásico ( $\text{MnO}_4\text{K}$ ) antropogénico en un ambiente reductor ( $\text{Mn}^{7+}$  para dar  $\text{Mn}^{4+}$ ) o mediante mecanismos de oxidación a partir de  $\text{Mn}^{2+}$  en solución ( $\text{Mn}^{2+}$  para dar  $\text{Mn}^{4+}$ ) en relación con una película orgánica formada por algas sobre la superficie de los ladrillos históricos. Las mismas superficies se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (en inglés SEM-EDS) y difracción de rayos X (en inglés XRD). También se han realizado análisis químicos y biológicos de las aguas de los alrededores de Toledo para estudiar las posibles fuentes de manganeso. Estos micro-nódulos de manganeso sobre la superficie de ladrillos históricos pueden considerarse buenos indicadores de contaminación por manganeso.

Los óxidos de manganeso se han utilizado durante miles de años como pigmentos y para aclarar vidrio. Actualmente, las menas metálicas de manganeso sirven como catalizadores y como material para baterías. Los nódulos de manganeso cubren extensas áreas del lecho oceánico y del fondo de muchos lagos de agua dulce (*Post, 1999*).

La presencia de bajos niveles de manganeso disuelto en agua precipita óxidos de manganeso sobre superficies de tuberías. En los sistemas de distribución de agua potable, residuos de depósitos de óxidos de manganeso dan lugar a aguas de tonalidades marrón-negráceas y desagradable sabor que ensucian accesorios, equipamientos, piscinas, y depósitos.

La mayoría de las autoridades adheridas a la Organización Mundial de la Salud recomiendan niveles de 0.05 mg/l (Sly et al., 1990). Altas concentraciones de manganeso en el agua son consideradas indeseables, porque cuando esta agua se expone al aire,  $Mn^{2+}$  se oxida a  $Mn^{4+}$  y precipita como óxido de manganeso. Los actuales métodos para eliminar manganeso generalmente requieren el uso de fuertes agentes oxidantes como permanganato potásico, cloro, hipoclorito, dióxido de cloro y ozono (Aziz y Smith, 1996).

Los altos niveles de manganeso también pueden deteriorar los materiales de construcción; por ejemplo, contaminantes atmosféricos dañan los edificios desmoronándolos y ensuciándolos (Massey, 1999). Este último autor estudió los cambios en la calidad del aire urbano y sus efectos sobre edificios, la contaminación de vehículos y los procesos implicados en la oxidación en fase acuosa, porosidades de las piedras, la humedad y los compuestos oxidantes. Fuentes de manganeso se derivan de la contaminación del aire por el tráfico en áreas urbanas (Wróbel et al., 2000), un compuesto orgánico de manganeso se añade actualmente a la gasolina para remplazar el plomo tetraethyl como aditivo antidetonante del combustible en Estados Unidos de América y Canadá; la combustión libera gases que contienen óxidos de manganeso. Lytle et al. (1995) estudian óxidos de manganeso a partir de los gases de combustión del motor de los vehículos en plantas contaminadas cercanas a carreteras; estas concentraciones de manganeso en suelo y plantas a lo largo de los bordes de la carretera a menudo superan niveles considerados como tóxicos. Pirrone y Keeler (1996) estimaron que la emisión de elementos traz, tales como manganeso, a partir de una planta de fundición de hierro-acero, una incineradora de basura y la producción de metales no ferreos están constantemente incrementándose. Mukherjee y Nuorteva (1996) detectaron metales tóxicos, incluyendo manganeso, en un bosque de los alrededores de una planta de fundición de hierro-acero en Raahe, Finlandia, determinando el grado y extensión de la deposición del metal a partir de bioindicadores. El contenido de metales pesados en ríos, cerca de áreas urbanas, también se debe considerar en la preservación de monumentos históricos. Deely y Fergusson (1994), estudiaron los flujos máximos de metal antropogénico de un estuario y la necesidad de sedimentos completamente limpios necesarios para diluir el contenido de metales pesados. Perfiles ricos en concentraciones de metales podrían

explicarse por eventos históricos alrededor de un estuario y un río, desagües de agua de tormentas y plantas de aguas residuales. Se han encontrado incrementos en las concentraciones de metales solo en la recta final de los ríos más grandes y localmente alrededor de conocidas fuentes industriales contaminantes (*Klavins et al., 2000*). La conservación del casco histórico de Toledo es vital debido a su patrimonio histórico y las rentas turísticas que atrae. La existencia de la acería operando a pleno rendimiento (1770-1985) de la Real Fábrica de Armas de Toledo en la ribera Norte del río Tajo y la central térmica de Azeca en Villaseca de La Sagra la cual vertió 25,000 l de fuel-oil en el Tajo en el año 2000, además de la contaminación por tráfico de vehículos y calefacciones de los hogares, han vertido manganeso en las aguas y atmósfera de los alrededores de Toledo. Así pues, también ha deteriorado los edificios históricos, a través del agua de lluvia procedente de esta atmósfera contaminada sobre la tierra, agua, humanos, animales, plantas y edificios.

La formación y deposición de óxidos de manganeso sólidos requiere la oxidación a partir de  $Mn^{2+}$  disuelto para pasar a  $Mn^{4+}$ . Experimentos realizados por King et al. (1999) sobre estudios de bioacumulación de aguas residuales demuestran que la oxidación ocurre cuando el agua residual está biológicamente mediada y ligada al material particulado o superficies, por ejemplo bacterias oxidantes de manganeso que forman películas orgánicas sobre el caparazón de un cangrejo, seguido de la precipitación de  $MnO_2$ . La deposición de óxidos de manganeso marrón-negruzco sobre tuberías, rocas y sedimentos a partir de aguas enriquecidas con demasiado manganeso ha sido ampliamente documentado (por ejemplo por *Tyler, 1970; Ehrlich, 1990; Nealson, 1992*).

Recientemente, *Murdoch y Smith (1999)* observaron micro-nódulos de manganeso dentro de una película orgánica creciendo sobre la superficie de PVC y una tubería de HDPE y demostraron que la presencia de los micro-nódulos depende de la presencia de la bacteria oxidante de manganeso. Estos mismos autores, *Murdoch y Smith, 2000*) concluyeron que los niveles de  $Mn^{2+}$  medidos en el agua de partida decrecieron hasta un 100% después de 2 meses. La adición de *Pseudomonas sp.* a un cultivo incrementaba el porcentaje de eliminación durante el mismo periodo; la oxidación de  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{4+}$  para formar micro-nódulos de  $MnO_2$  puede ser un proceso rápido. Las superficies

sólidas rugosas y los carbonatos ayudan a precipitar el manganeso a partir del agua, mientras que las más extensas superficies activas de un ladrillo también pueden mejorar la eliminación de manganeso del agua (Aziz y Smith, 1992).

El principal propósito de esta investigación ha sido determinar las posibles fuente y causas de la precipitación de manganeso sobre la superficie de un ladrillo. Análisis de Difracción de rayos-X, Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X y Microscopía electrónica de Barrido se han llevado a cabo sobre los micro-nódulos de manganeso para examinar sus morfologías, composición química y mineralógica y los estados de oxidación de los elementos químicos. Adicionalmente, estos procesos de cristalización de manganeso sobre las superficies de los ladrillos dan lugar a una interesante línea industrial para teñir las superficies de negro y así mejorar el aspecto externo de ladrillos modernos, mostrando así un aspecto antiguo.

### **Materiales y métodos**

Las muestras de ladrillos antiguos se tomaron de la parte más alta de un muro de unos jardines Islámicos datados del siglo X dc, aprovechando unas excavaciones arqueológicas en el Alcázar de Toledo.

El ladrillo neomineralizado estuvo enterrado y sometido a soluciones acuosas y ambientes con una alta humedad. La superficie muestra puntos negros de alrededor de 0.1 mm de diámetro (Fig.2) que no pudieron ser extraídos para poder analizarlos. Debido a esto, se llevaron a cabo análisis mediante las técnicas de MEB, DRX EFX sobre esta superficie del ladrillo.

Las Aguas de los embalses del Torcón y Guajaraz y del río Tajo, los cuales han afectado posiblemente a estos ladrillos fueron analizadas mediante espectroscopía de plasma acoplada inductivamente (ICP) y técnicas colorimétricas como se indica a continuación: hierro y manganeso mediante ICP; y aluminio, cloro, amonio, nitritos y métodos colorimétricos para nitratos. La materia orgánica se determinó mediante valoración con permanganato potásico y oxálico en solución ácida. Para los micro-organismos (coliformes y bacterias) el método de análisis fue filtración por membrana. Rutinas adicionales tales como temperatura media, pH, conductividad, turbidez, materia orgánica, bacterias y algas también se han realizado para esta agua.

La textura y morfología de estos nódulos de manganeso se estudiaron utilizando el microscopio óptico de barrido (MEB). Para esta técnica, las superficies del ladrillo se cubrieron con oro (20 nm) en una unidad Bio - Rad SC515. Las observaciones generales de MEB se llevaron a cabo con un equipo Philips XL20 con voltajes de aceleración de 20-30 kV. Los microanálisis de energía dispersiva de rayos-X (EDX) se obtuvieron utilizando un equipo Philips EDAX PV9900 con un detector de elementos ligeros\_ tipo ECON. Los datos estructurales del  $\text{MnO}_2$  y la mineralogía del ladrillo se determinaron mediante difracción de Rayos-X utilizando un difractómetro de polvo Philips con radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Los difractogramas fueron obtenidos desde  $2^\circ$  hasta  $60^\circ 2\theta$ , en saltos de  $0.05^\circ$  y con 2 segundos por escalón.

Los análisis de espectroscopía de fotoelectrónica de rayos-X se obtuvieron con un espectrómetro VG ESCALAB 200R equipado con un analizador de electrones hemisférico y una fuente de excitación de rayos-K  $\text{MgK}\alpha$  (1253.6 eV,  $1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$ ). Las muestras se colocaron sobre un rod situado en una cámara de pretratamiento y calentadas hasta 423 K bajo condiciones de vacío durante 1 hora antes de ser introducida dentro de la cámara de análisis. La presión de la cámara de análisis de bombardeo de iones ha sido inferior a  $3 \times 10^{-9} \text{ torr}$  ( $1 \text{ torr} = 133.3 \text{ N m}^{-2}$ ) durante la adquisición de datos. Las regiones de energía (20 eV) de los fotoelectrones de interés fueron explorados con una energía de pasada a 20 eV, elegida como un compromiso que permita una resolución aceptable para ser obtenida dentro de un tiempo de adquisición de datos razonable. Se registraron los picos  $\text{C1s} + \text{K2p}$ ,  $\text{Ca2p}$ ,  $\text{Fe2p}$  y  $\text{Mn2p}$ . Las intensidades se estimaron calculando la integral de cada pico después de sustraer el blanco y ajustar la curva experimental a una mezcla de líneas Lorentzianas y Gaussianas de proporción variable. Todas las energías de enlace se tomaron con referencia a la línea C 1s a 284.9 eV. Esta referencia dio valores precisos de energía de enlace dentro de  $\pm 0.1 \text{ eV}$ .

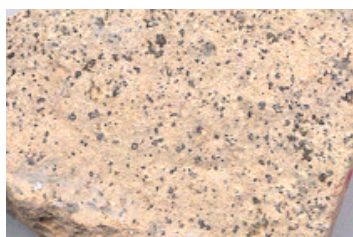
## Resultados y discusión

Las imágenes proporcionadas por el microscopio electrónico de barrido muestran micro-nódulos de manganeso (de alrededor de  $2 \mu\text{m}$  de diámetro) formados por micro-agujas bajo una película orgánica depositada sobre la superficie del ladrillo (Fig.3). La

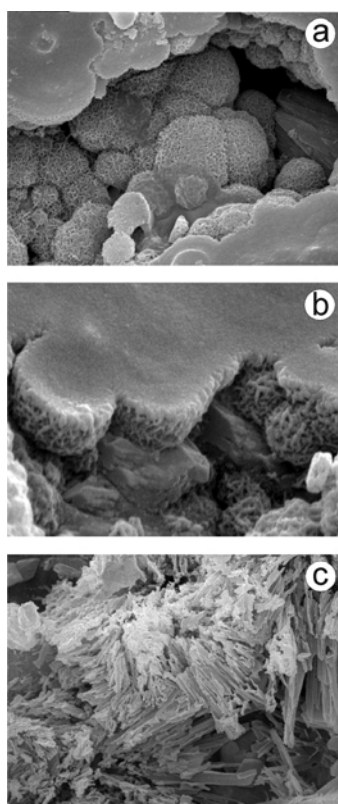


figura 3a muestra los nódulos de manganeso entre la superficie del ladrillo y la fina capa que forma la película orgánica. En muchos casos los nódulos de manganeso y los semi-nódulos se encuentran bajo la película mostrando varios estadios intermedios de formación (Fig.3b). La figura 3c muestra precipitaciones de aragonito característicos de espacios bajo tierra como las cuevas kársticas.

**Fig.2.** Imagen de la superficie del ladrillo mostrando los puntos negros que corresponden a los micro-nódulos de manganeso



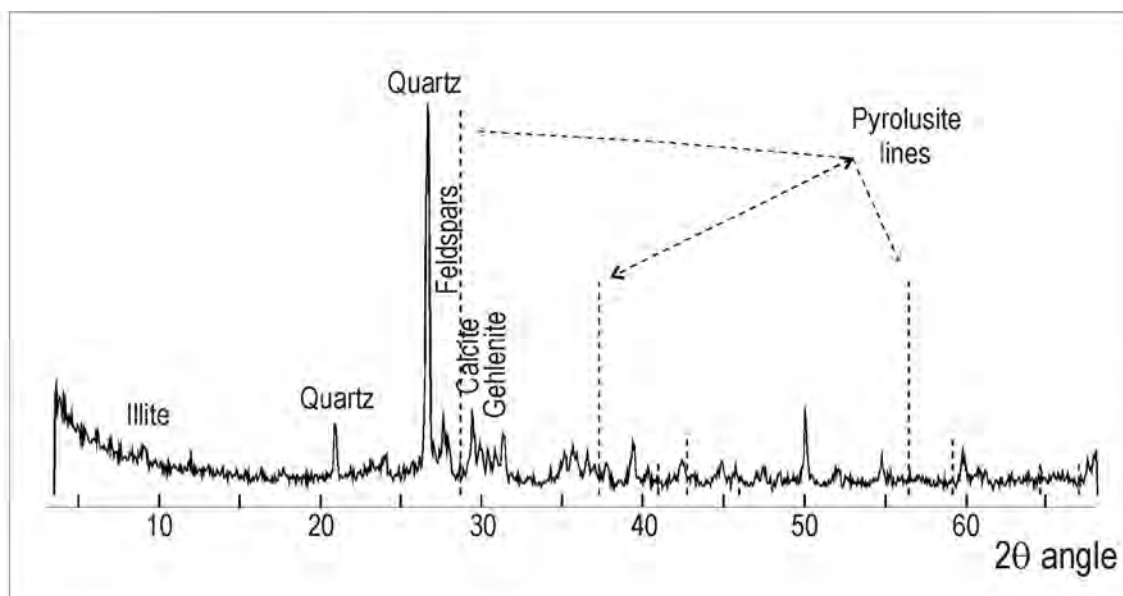
**Fig.3.** Imágenes de microscopio electrónico de barrido de: (a) micro-nódulos de manganeso sobre la superficie del ladrillo; (b) detalle de la estrecha relación entre los nódulos de  $MnO_2$  y la película orgánica de algas; (c) aragonito sobre la superficie del ladrillo.



La difracción de rayos-X del interior y superficie del ladrillo muestran los siguientes resultados (Fig.4): pequeñas cantidades de ilita (10.04 Å) con varios grados intermedios de cristalinidad. Con esto se deduce que existen diferentes tipos de ladrillos debido a las irregulares temperaturas de cocción de los ladrillos por el método Árabe (24 h cociendo los ladrillos crudos con madera o carbón en un horno cerrado). Grandes cantidades de cuarzo (picos 4.26 y 3.33 Å), fase muy resistente durante la cocción del ladrillo que procede probablemente de las arcosas terciarias de los alrededores, como facies de alteración de la facies migmatítica de Toledo. Las líneas de difracción de rayos X de feldespatos alcalinos y plagioclasa (picos a 3.26-3.28 Å) que se pueden atribuir muestras mixtas perfiticas características de las rocas migmatíticas y del gneis. Proporciones variables de calcita (pico 3.03 Å) procedente de la materia prima natural, y del mortero original elaborado con roca caliza cocida [ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} > \text{Ca(OH)}_2$ ], fases de aragonito secundario cristalizan a partir de estos materiales carbonatados de partida. Fases de Hematites y Goetita no se han detectado debido a sus bajas concentraciones en la muestra y quedar bajo el umbral de detección de la DRX, el uso de un tubo de rayos-X de cobre y el escape del blanco del perfil de DRX (efecto del hierro). Se han detectado fases de silicatos cálcicos y magnésicos secundarios (gehlenita, wollastonita, diopsido, etc) a partir de un origen primario (reacciones producidas durante la cocción entre carbonato cálcico y magnésico y aluminosilicatos) y también de formación de secundaria (reacciones hidráulicas de cristalización de cristalización a partir de geles reactivos amorfos como en el caso del cemento). Los picos de DRX correspondientes a las fases de manganeso son poco intensos y están enmascarados con otras fases. Este handicap analítico de la DRX sobre los minúsculos puntos negros sobre la superficie del ladrillo que impiden la extracción y la concentración necesaria para realizar mejores perfiles de DRX. Teniendo en cuenta que estos óxidos de manganeso se formaron bajo horintes de tierra bajo superficie, es probable que se correspondan con fases como la todorokita y birnesita (Ross *et al.*, 1976; Uzochukwu y Dixon, 1986; Jaudon *et al.*, 1989). Para futuras investigaciones se pretende tomar nuevas muestras de manganeso para analizar en un nuevo difractómetro Philips X'pert-Pro acoplado con un suministrador de aceleración de rayos-X. Este nuevo instrumento es capaz de focalizar una micro-muestra bajo el microscopio (punto de 100 µm) y separar las fases

mineralógicas de manganeso (pirolusita, todorokita, birnesita, romanequita, criptomelana, etc).

**Fig.4.** Perfil de difracción de rayos-X de la superficie de un ladrillo con micro-nódulos de manganeso.

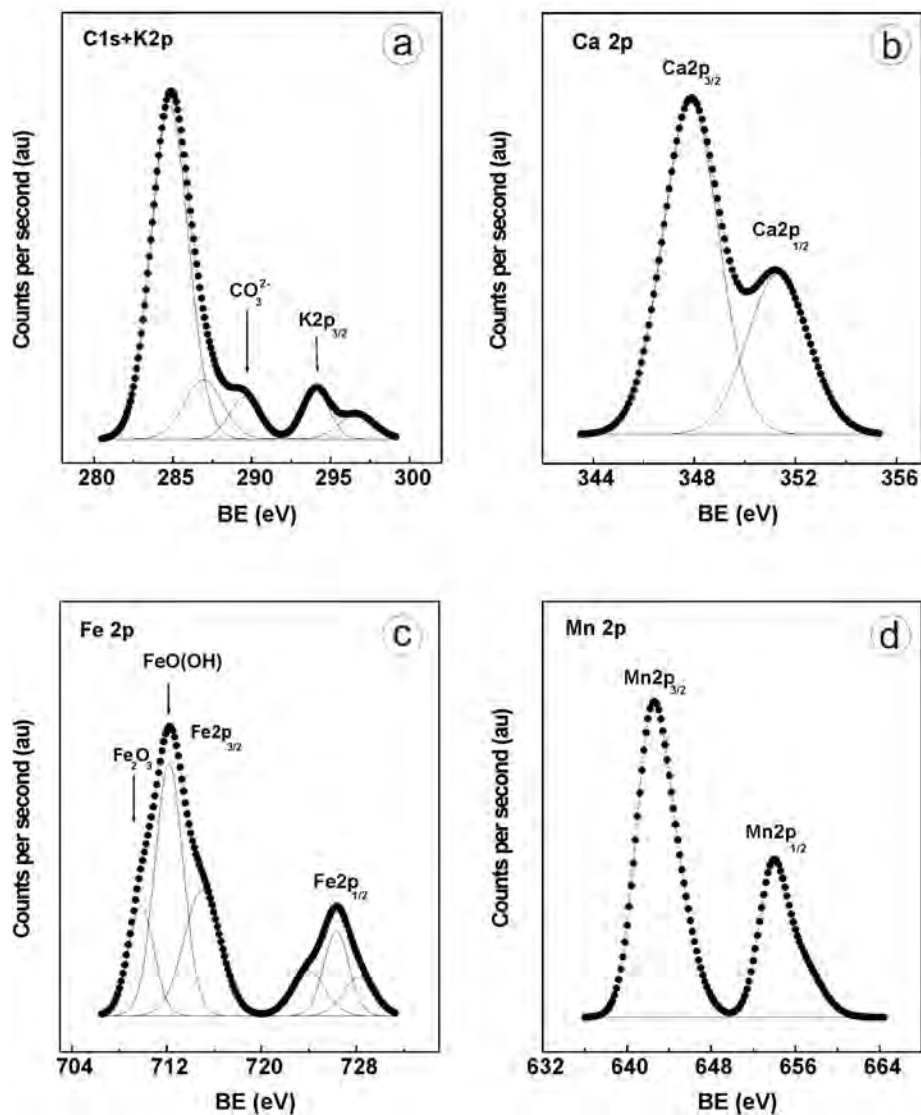


Una medición con el detector de fotoelectrones de rayos-X revela la aparición de elementos de Al, Si, Ca, K, Fe, Mn y C. Las regiones de energía seleccionadas de las emisiones más intensas de Al2p, Si2p, Ca2p, Fe2p, Mn2p y K2p + C1s fueron a continuación explorados un determinado número de veces, dependiendo de la intensidad del pico, para obtener una buena señal. Las energías de enlace de los principales picos son: K2p3/2 a 294.0 eV; y Si2p, Al2p y Ca2p3/2 a 102.8, 74.5 y 347.8 eV, respectivamente. La energía de enlace de el pico Mn2p3/2 a 642.2 eV confirma la presencia de  $Mn^{4+}$ , que concuerda con algunas fases de manganeso (birnesita, todorokita, o pyrolusita). Los resultados del perfil de la línea Fe2p3/2 son complicados, no sólo por la aparición de una estructura satélite también por la amplitud del pico principal. Mediante la aplicación de procedimientos de ajuste de picos se han podido detectar dos fases de  $Fe^{3+}$ , atribuidos a hematites  $Fe_2O_3$  y goethita  $FeO(OH)$ . La cuantificación de los elementos da lugar a las siguientes relaciones atómicas de superficie, relativas al silicio: Al/Si = 0.452; K/Si = 0.067; Ca/Si=0.525; Fe/Si= 0.078; y Mn/Si= 0.013; indicando que el Al, Si y Ca son elementos abundantes, con K, Fe y Mn

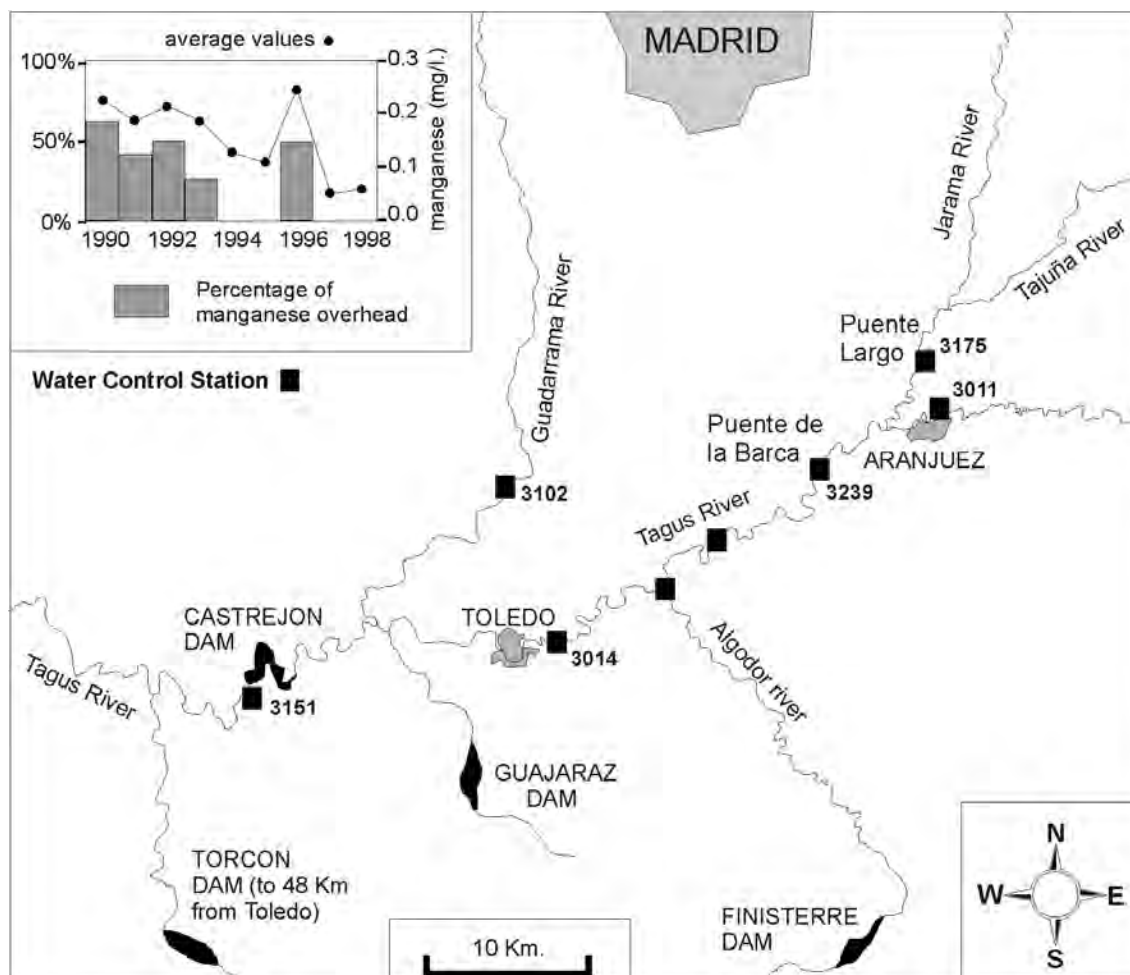
como componentes minoritarios. Las diferentes proporciones de minerales sobre la superficie analizada del ladrillo podría explicar esto (feldespatos alcalinos y plagioclasas, cuarzo, ilita, calcita, hematites, goetita, gehlenita y minerales de manganeso). Además, la línea de C1s presenta tres componentes con energías de enlace de 284.9, 286.8 y 289.5 eV, los dos primeros explican los enlaces C-C y C-O de la materia orgánica, y el último está asociado a estructuras de  $\text{CaCO}_3$  desarrolladas sobre los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  expuestos sobre las partículas de la superficie del ladrillo (Fig.5).

Para obtener una información global del agua de Toledo, se han estudiado datos analíticos de los puntos de captación de agua de la red oficial COCA, desde 1990 a 1998 (ver Fig.6 y Tabla 1): (punto 3175) en el río Jarama y cerca de su unión al Tajo. Con 0.19 mg/l de manganeso y una gran contaminación procedente de Madrid ha hecho que este agua se convierta en inutilizable. Esto tiene en cuenta que una concentración de manganeso de 0.10 mg/l es el límite considerado por la Organización de alimentación y Agricultura de las Naciones Unidas (en inglés Food and Agriculture Organization (FAO)) como el recomendado para el riego (*Plan Hidrológico Nacional, Sept.2000*). El punto 3239 (Fig.6) muestra niveles similares de concentración de manganeso (0.19 mg/l); el punto 3014 presenta concentraciones menores de Mn (0.11 mg/l); y más materia orgánica de los alrededores de Toledo (punto 3151) en el embalse de Castrejón presentan también 0.11 mg/l). Las ALGas en el embalse del Torcón son *ocillatorias agarhii* y *microcystis aeruginosa* y en el embalse de Guajaraza *gomphosphaeria*. Los análisis muestran una concentración de algas correspondientes a 11,000 células / ml en el embalse del Torcón. El valor del pH es aproximadamente 7.3 en ambos embalses.

**Fig.5.** Energías de enlace (eV) del núcleo de los electrones de la superficie del ladrillo con puntos negros de manganeso: (a) carbon; (b) calcio; (c) hierro; (d) manganeso.



**Fig.6.** Mapa esquemático del área de Toledo, mostrando los puntos de análisis de agua, ríos y embalses (Red COCA)





AGUA	Castrejón (No tratada)				Torcón y Guajaraz (no tratado)	Torcón (tratado)		
FECHAS	1987-1988	1989-1990	1991-1992	1993-1994	1995-1996	1997-1998	1999-2000	2001-2002
Temperatura (°C)	14,05 14,	95	13,91 13,	7	-	18,12	17,94	15,12
pH	7,6 7,0	1	7,05	7,4	7,56	7,29	7,48	7,34
Conductividad (µs/cm)	1229 113	5	1259	1313	334	172,95	401,92	140,48
Turb. (ntu)	--		-	-	-	0,44	0,78	0,86
Cl- (mg/l)	107,4 101	,2	131,7	147,4	36	0,51	0,51	0,48
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	7,59 5,9	3	7,8	9,63	-	0,091	0,095	0,098
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	--		-	-	-	0,07	0,20	0,28
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	9,18 8,3		10,01	11,18	2,4	3,10	3,17	2,03
Al <sup>3+</sup> MgO <sub>2</sub> /l)	--		-	-	-	0,02	0,06	0,05
Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	9,3x10 <sup>-2</sup>	8x10 <sup>-2</sup>	8,6x10 <sup>-2</sup>	11x10 <sup>-2</sup>	0,1 2x	10 <sup>-3</sup>	4,2x10 <sup>-2</sup>	3,35x10 <sup>-2</sup>
Mn <sup>2+</sup> (mg/l)	8,7x10 <sup>-2</sup>	5,5x10 <sup>-2</sup>	11,5x10 <sup>-2</sup>	0,1	2x10 <sup>-2</sup>	3x10 <sup>-4</sup>	4x10 <sup>-3</sup>	8x10 <sup>-3</sup>
Algas (cell/ml)	--		-	-	-	0	0	21,86
Materia Orgánica (mg/l)	--		-	-	-	1,24	3,24	1,52

**Tabla 1.** Información analítica promedio de los embalses del Torcón, Guajaraz y Castrejón entre 1987 y 2002.

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*

El manganeso atmosférico procedente del tráfico, calefacciones de los hogares o de las industrias de los alrededores podría descartarse como posible fuente de los micro-nódulos de manganeso pues estos no están acompañados de otras partículas atmosféricas tales como sulfatos cálcicos (a partir del gas  $\text{SO}_2$ ), carbones negros o metales pesados (Pb, Cd, Ni). Estos micro-nódulos de manganeso y películas orgánicas sobre la superficie de los ladrillos antiguos del patrimonio arquitectónico de Toledo parece que se han formado recientemente estando el origen en las aguas de Toledo. La formación de los nódulos de manganeso podría explicarse por la acción del permanganato potásico antropogénico, en un proceso de reducción ( $\text{Mn}^{7+} > \text{Mn}^{4+}$ ) o por mecanismos de oxidación a partir de  $\text{Mn}^{2+}$  disuelto (de  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ ) y su interacción con una película orgánica de líquenes-algas sobre la superficie de este ladrillo antiguo.

### **Conclusiones**

Los microanálisis de energía dispersiva de rayos-X de los micro-nódulos de manganeso, precipitados bajo la superficie de una película orgánica de los ladrillos antiguos de Toledo, muestran Al, Si, Ca, K, Fe y Mn, con algunas especies de carbono. Los átomos de manganeso están sólo presentes como  $\text{Mn}^{4+}$  (birnesita o todorokita) y el hierro como  $\text{Fe}^{3+}$  (mezclas de  $\text{FeOOH}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). La gran concentración de algas en las aguas de Toledo sugiere que los micro-nódulos de manganeso se han formado a partir de soluciones acuosas ricas en  $\text{MnO}_4\text{K}$  en un ambiente reductor ( $\text{Mn}^{7+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ ) o por mecanismos de oxidación a partir de  $\text{Mn}^{2+}$  disuelto (de  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ ) en relación con una película orgánica de algas. Los micro-nódulos de manganeso sobre la superficie de los ladrillos históricos son buenos indicadores de contaminación por manganeso.

## **APÉNDICE 4: Análisis de microsonda electrónica de ladrillos y arcillas**

---

*LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN*

TABLA 1. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN LADRILLOS HISTÓRICOS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
DIP	49.22	33.26	9.58	0.19	7.24	0.02	0.00	0.16	0.00	0.04	0.02	0.00	99.76	(Fe,Mg) <sub>2</sub> [Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ].nH <sub>2</sub> O	Cordierita
	36.26	17.91	20.18	0.15	7.46	0.49	0.25	8.24	3.92	-	-	-	94.96	K <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.9</sub> Fe <sub>1.4</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	1.94	1.24	0.15	0.2	28.17	36.04	0.05	0.04	0.08	-	0.01	-		CaMgCaCO <sub>3</sub>	Dolomita
	38.21	20.59	33.52	0.85	4.40	1.03	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.05	98.77	Fe <sub>2.1</sub> Mg <sub>0.5</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
	49.14	32.85	3.78	0.04	1.90	0.32	0.00	8.77	0.03	0.00	0.10	0.00	96.99	KAl <sub>2.2</sub> Si <sub>3.6</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	0.03	0.83	93.25	0.22	0.20	0.00	0.04	0.03	0.01	0.04	0.00	0.01	94.83	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematites
SEM	64.28	18.84	0.01	0.00	0.00	0.09	2.79	12.74	0.00	-	-	-	98.81	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperita)

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

TABLA 1. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN LADRILLOS HISTÓRICOS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
	59.89	24.48	0.00	0.02	0.00	6.07	7.92	0.41	0.02	-	-	-	98.85	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Plagioclasa (Albita)
	0.063	0.00	0.80	0.31	0.05	55.22	0.05	0.02	0.00	31.97	2.99	0.00	90.35	Ca <sub>4.72</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>0.76</sub>	Fluorapatito
	37.84	21.81	36.80	1.24	4.05	1.04	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	98.77	Fe <sub>2.2</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
	39.26	13.62	17.28	0.00	11.81	0.19	0.50	8.35	5.96	-	-	-	97.04	K <sub>0.9</sub> Mg <sub>1.4</sub> Fe <sub>1.1</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	0.10	0.99	41.50	0.52	0.31	0.02	0.00	0.02	48.47	0.00	0.00	0.00	92.30	Ti <sub>1.03</sub> Fe <sub>0.99</sub> O <sub>3</sub>	Ilmenita
	47.74	32.80	10.27	0.09	7.84	0.05	0.00	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	99.24	(Fe,Mg) <sub>2</sub> [Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ].nH <sub>2</sub> O	Cordierita
CDO	48.86	33.13	3.97	0.00	2.70	0.08	0.02	8.38	0.00	0.03	0.04	0.07	97.43	KAl <sub>2.2</sub> Si <sub>3.6</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	63.36	18.42	0.01	0.00	0.00	0.05	0.97	15.45	0.01	-	-	-	98.28	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

TABLA 1. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN LADRILLOS HISTÓRICOS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
	62.99	18.52	0.04	0.00	0.00	0.03	2.28	14.12	0.01	-	-	-	98.00	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperita)
	38.25	20.96	34.43	1.57	3.25	0.79	0.00	0.01	0.06	0.08	0.00	0.00	99.60	Fe <sub>2.1</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
FAT	48.95	33.14	11.48	0.13	6.45	0.00	0.01	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00	100.27	(Fe,Mg) <sub>2</sub> [Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ].nH <sub>2</sub> O	Cordierita
	35.50	17.46	20.24	0.03	7.81	0.00	0.22	9.42	4.47	-	-	-	95.18	KMgFe <sub>1.4</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	0.04	0.18	5.47	1.13	21.75	37.24	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	66.14	CaMgCaCO <sub>3</sub>	Dolomita
	3.52	0.30	80.99	0.00	0.41	0.28	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	0.03	85.93	FeO(OH)	Goethita
	63.89	18.63	0.03	0.00	0.02	0.03	1.54	14.60	0.00	-	-	-	98.74	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN



TABLA 1. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN LADRILLOS HISTÓRICOS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
	33.88	24.77	24.78	0.05	8.70	0.65	0.00	0.98	0.00	0.05	0.00	0.00	94.01	Fe <sub>1.6</sub> Mg <sub>0.9</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino-Piropo)
CG3	64.12	18.68	0.02	0.00	0.02	0.05	1.60	14.79	0.05	-	0.08	-	99.42	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperita)
	46.62	33.51	1.78	0.00	1.63	0.00	0.33	10.90	0.07	-	-	-	94.92	KAl <sub>2.89</sub> Si <sub>3.4</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
CG2	35.59	16.87	19.58	0.11	7.99	0.02	0.15	9.60	6.06	-	-	-	96.56	K <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.9</sub> Fe <sub>1.3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	64.22	18.31	0.00	0.01	0.00	0.01	1.22	15.43	0.02	0.03	-	-	99.26	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperita)
	0.18	1.77	90.40	0.31	0.39	0.00	0.00	0.01	0.09	0.00	0.00	0.00	93.25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematites

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

TABLA 1. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN LADRILLOS HISTÓRICOS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
	28.53	19.92	25.33	0.16	18.50	0.31	0.00	0.87	0.05	0.00	0.00	0.03	93.88	MgFeAl <sub>12</sub> [(SiAl) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ](OH) <sub>16</sub>	Clorita
	49.95	33.54	3.31	0.00	2.37	0.09	0.00	8.68	0.00	0.00	0.03	0.00	98.21	K <sub>0.7</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>3.4</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	37.94	21.91	35.04	1.18	4.73	0.83	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.00	101.73	Fe <sub>2.1</sub> Mg <sub>0.5</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino- Piropo)
CG1	35.02	17.71	19.98	0.05	8.47	0.04	0.09	10.04	4.02	-	-	-	95.56	K <sub>1.1</sub> Mg <sub>1.1</sub> Fe <sub>1.4</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	47.44	30.91	6.48	0.02	2.91	0.17	0.14	9.96	0.00	0.00	0.18	-	98.15	KAl <sub>2.89</sub> Si <sub>3.4</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	63.14	18.78	0.04	0.00	0.03	0.02	1.72	14.67	0.07	-	0.04	-	99.42	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespatos Potásicos (Microclina Microperita)
	61.26	23.99	0.03	0.00	0.00	5.93	7.96	0.26	0.03	-	-	-	99.53	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Plagioclasa (Albita)

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

TABLA 1. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN LADRILLOS HISTÓRICOS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
COR	51.53	26.67	0.06	0.00	0.07	5.07	10.41	0.88	0.01	0.09	0.04	0.05	95.265	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Plagioclase (Albite)
	63.28	19.12	0.00	0.00	0.00	0.08	2.95	12.77	0.00	-	-	-	98.21	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldspato Potásico (Microclina Microperita)
	36.68	10.76	18.82	0.3	4.6	0.59	0.18	7.74	2.25	0.02	0.20	0.00	82.69	K <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.6</sub> Fe <sub>1.3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub>	Biotita
	55.56	27.12	0.24	0.02	0.02	7.67	7.79	0.21	0.00	0.00	0.00	0.01	98.84	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]-Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	Plagioclase (Andesina)
	48.04	33.40	2.66	0.01	1.98	0.10	0.88	9.16	0.03	0.00	0.47	0.00	96.67	K <sub>1.5</sub> Al <sub>2.57</sub> Si <sub>3.1</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
SCL	63.89	18.48	0.07	0.04	0.02	0.08	0.00	15.55	0.04	0.25	0.03	0.02	98.81	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldspato Potásico
	49.14	32.85	3.78	0.04	1.90	0.32	0.00	8.77	0.03	0.00	0.10	0.00	96.99		

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

TABLA 1. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN LADRILLOS HISTÓRICOS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
AL3	0.04	0.39	48.43	0.54	0.12	0.04	0.02	0.02	55.53	0.02	0.00	0.00	105.35	Ti <sub>1.01</sub> Fe <sub>1.04</sub> O <sub>3</sub>	Ilmenita
	46.80	33.58	11.60	0.10	6.85	0.03	0.06	0.04	0.00	0.08	0.02	0.00	99.29	(Fe,Mg) <sub>2</sub> [Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ].nH <sub>2</sub> O	Cordierita
	63.8	17.87	0.03	0.01	0.02	0.09	0.15	17.02	0.00	-	0.00	-	99.06	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespatos Potásico
	38.00	21.28	33.77	0.94	5.04	0.53	0.05	0.00	0.03	-	-	-	99.72	Fe <sub>2.2</sub> Mg <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.06</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
	45.82	33.98	2.04	0.01	1.51	0.01	0.24	10.41	0.02	0.00	0.02	0.00	94.14	K <sub>1.8</sub> Al <sub>2.71</sub> Si <sub>2.92</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	72.54	1.01	0.73	0.00	0.10	0.08	0.00	0.02	22.72	0.00	0.00	0.00	97.49	-	Si+Ti
	31.69	0.33	1.27	0.04	0.03	0.08	0.01	0.03	65.87	0.00	0.00	0.00	99.55	-	Ti+Si
	35.05	62.26	0.40	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	97.78	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Cianita (silimanita)

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

TABLA 1. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN LADRILLOS HISTÓRICOS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
AL2	63.85	18.48	0.04	0.05	0.00	0.04	0.53	16.31	0.00	-	-	-	00.32	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico
	38.05	21.31	32.54	0.90	5.14	0.44	0.02	0.00	0.00	-	-	-	98.49	Fe <sub>2.2</sub> Mg <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.06</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
AL1	0.01	0.36	34.08	0.83	0.20	0.04	0.00	0.03	59.61	-	-	-	95.28	Ti <sub>2.98</sub> Fe <sub>1.89</sub> O <sub>9</sub>	Pseudorutilo
	44.30	36.82	0.67	0.10	0.26	0.18	0.39	16.66	0.25	0.04	0.07	0.01	99.89	K <sub>1.4</sub> Al <sub>2.86</sub> Si <sub>2.92</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	37.32	18.73	17.14	0.18	7.94	0.41	0.44	10.01	2.66	-	0.09	-	94.96	KMgFeAlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	63.99	19.15	0.02	0.00	0.00	0.36	2.73	13.51	0.04	-	0.06	-	99.86	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico
	37.26	21.81	31.54	2.21	5.22	0.96	0.17	0.03	0.00	-	-	-	99.29	Fe <sub>2.1</sub> Mg <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.15</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
RFA	47.11	32.88	4.30	2.87	0.04	0.04	0.00	10.15	0.00	0.00	0.15	0.02	97.75	K <sub>1.7</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

TABLA 1. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN LADRILLOS HISTÓRICOS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
	64.54	19.21	0.44	0.03	0.20	1.67	0.00	12.47	0.02	0.07	0.00	0.00	99.04	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico
	3.03	3.64	74.19	0.98	0.78	0.45	0.10	0.05	0.02	-	0.00	-	83.47	FeO(OH)	Goethita
	35.10	17.30	18.14	0.03	10.37	0.05	0.00	9.69	4.63	0.05	0.51	0.07	96.13	Fe <sub>1.4</sub> Mg <sub>1.2</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino-Piropo)
CAH	0.29	0.83	39.85	0.41	1.88	0.01	0.00	0.07	61.48	-	-	-	104.87	Ti <sub>2.58</sub> Fe <sub>1.86</sub> O <sub>9</sub>	Pseudorutilo
	43.93	23.36	4.77	0.00	2.97	17.64	0.82	0.83	0.65	0.02	0.00	0.01	95.55	Fe <sub>2.38</sub> Ca <sub>1.3</sub> Mg <sub>0.3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Grosularia)
	45.53	37.34	1.40	0.06	0.84	0.38	1.07	14.98	0.46	0.00	0.00	0.04	102.38	K <sub>1.7</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	63.91	18.78	0.02	0.00	0.00	0.03	1.76	14.46	0.03	0.12	0.05	0.00	99.30	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperita)

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN



TABLA 1. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN LADRILLOS HISTÓRICOS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
	64.01	18.95	0.21	0.02	0.07	0.03	0.62	15.99	0.06	0.03	0.04	0.00	100.65	KAISi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespatos Potásico
	67.32	20.04	0.03	0.03	0.03	0.14	10.60	0.13	0.02	0.03	0.00	0.01	98.38	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Plagioclasa (Albita)
	32.83	0.03	0.12	0.02	0.02	0.05	0.00	0.00	0.05	-	-	64.99	98.45	Zr <sub>1.34</sub> Si <sub>1.38</sub> O <sub>4</sub>	Zircón
CAB	0.09	0.18	37.58	3.86	0.06	0.03	0.03	0.03	56.18	0.03	0.00	0.00	98.09	Ti <sub>2.58</sub> Fe <sub>1.92</sub> O <sub>9</sub>	Pseudorutilo
	46.10	37.66	0.50	0.12	0.26	0.13	11.21	0.03	0.02	0.08	0.00	0.00	96.19	K <sub>1.9</sub> Al <sub>2.9</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	63.18	18.95	0.13	0.03	0.00	0.01	0.64	16.24	0.00	0.03	0.00	0.02	99.45	KAISi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespatos Potásico
	0.04	0.03	0.44	0.20	0.02	56.54	0.08	0.08	0.00	40.33	3.37	0.06	100.01	Ca <sub>4.23</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>0.74</sub>	Fluorapatito
	39.34	17.54	21.68	0.24	8.67	0.35	0.33	8.26	3.02	0.02	0.32	0.00	99.72	K <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.9</sub> Fe <sub>1.3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

TABLA 2. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN ARCILLAS HISTÓRICAS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
SB1	0.03	0.03	0.02	0.00	0.29	53.76	0.02	0.01	0.00	0.05	0.03	0.00	54.33	CaCO <sub>3</sub>	Calcita
	64.29	18.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.76	15.96	0.01	0.03	0.09	0.01	99.57	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Ortoclase)
	37.86	21.38	32.29	0.99	5.39	0.44	0.01	0.00	0.09	0.03	0.00	0.00	98.60	Fe <sub>1.97</sub> Mg <sub>0.6</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
	66.50	18.27	0.06	0.00	0.00	0.07	2.32	13.43	0.01	0.08	0.02	0.02	101.33	KNa <sub>0.3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperita)
	24.89	21.14	24.99	0.09	13.20	0.01	0.02	0.12	0.04	0.00	0.03	0.00	84.56	MgFeAl <sub>12</sub> [(SiAl) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ](OH) <sub>16</sub>	Clorita Mg-Fe
SB2	No contiene granos detríticos de tamaño > 0.5 mm de diámetro														
SB3	0.00	0.02	0.01	0.04	0.12	61.27	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	61.59	CaCO <sub>3</sub>	Calcita
SB4	45.39	34.83	0.86	0.00	0.63	0.04	0.49	10.15	0.85	0.03	0.03	0.00	93.35	K <sub>1.4</sub> Al <sub>2.86</sub> Si <sub>2.92</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	64.14	18.85	0.00	0.01	0.01	0.12	2.45	13.03	0.02	0.10	0.00	0.06	99.09	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperita)
	65.83	20.76	0.00	0.00	0.01	0.80	10.45	0.19	0.00	0.15	0.00	0.05	98.55	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Plagioclase (Albita)
	37.40	21.47	32.77	1.90	5.14	0.48	0.06	0.01	0.00	0.08	0.02	0.10	99.62	Fe <sub>2</sub> Mn <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.6</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
	0.04	0.09	0.15	0.09	0.50	58.57	0.03	0.02	0.02	0.00	0.13	0.00	59.79	CaCO <sub>3</sub>	Calcita
	32.89	16.43	19.12	0.03	8.26	0.21	0.13	7.18	3.69	0.01	0.62	0.05	88.88	K <sub>0.7</sub> MgFe <sub>1.3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	63.04	19.29	0.00	0.00	0.01	0.00	0.39	16.05	0.02	0.15	0.04	0.12	99.14	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Ortoclase)

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

TABLA 2. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN ARCILLAS HISTÓRICAS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
<b>SB5</b>	62.41	20.01	0.11	0.00	0.02	0.04	1.45	14.37	0.04	0.12	0.00	0.11	98.93	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperitita)
<b>SB6</b>	64.92	17.87	0.09	0.00	0.00	0.02	0.10	17.06	0.00	0.02	0.04	0.02	100.37	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Ortoclase)
	0.07	0.01	0.18	0.12	0.01	57.15	0.12	0.02	0.00	41.86	3.38	0.00	101.66	Ca <sub>4.18</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>0.73</sub>	Fluorapatito
	66.29	20.31	0.05	0.03	0.08	0.41	10.61	0.30	0.00	0.00	0.00	0.06	98.29	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Plagioclase (Albita)
	38.17	21.04	35.06	0.96	4.14	0.35	0.01	0.00	0.01	0.11	0.00	0.05	99.90	Fe <sub>2.14</sub> Mg <sub>0.5</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
	33.46	17.33	18.8	0.24	14.07	0.05	0.13	5.73	2.64	0.02	0.24	0.00	92.68	K <sub>0.6</sub> Mg <sub>1.6</sub> Fe <sub>1.2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
<b>EC1</b>	62.75	18.68	0.00	0.02	0.00	0.06	1.20	15.05	0.00	0.19	0.12	0.00	98.22	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperitita)
	0.00	0.02	0.00	0.06	0.26	61.87	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	62.25	CaCO <sub>3</sub>	Calcita
<b>EC2</b>	No contiene granos detríticos de tamaño > 0.5 mm de diámetro														
<b>EC3</b>	47.90	32.56	1.58	0.07	1.29	0.10	0.12	8.48	0.00	0.01	0.00	0.00	92.19	K <sub>1.4</sub> Al <sub>2.6</sub> Si <sub>3.24</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	63.83	18.92	0.09	0.08	0.01	0.03	2.21	13.33	0.03	0.14	0.00	0.07	98.98	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato (Microclina Microperitita)
	33.61	17.95	17.37	0.19	8.35	0.00	0.19	9.20	3.98	0.00	0.55	0.00	91.44	K <sub>0.9</sub> MgFe <sub>1.1</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
<b>EC4</b>	45.46	31.60	2.89	0.01	1.64	0.03	0.16	9.92	0.00	0.03	0.11	0.00	92.02	K <sub>1.7</sub> Al <sub>2.6</sub> Si <sub>3.15</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	32.40	15.68	19.24	0.01	8.90	0.34	0.10	3.67	3.28	0.00	0.53	0.02	84.24	K <sub>0.8</sub> MgFe <sub>1.3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	2.39	0.09	38.63	3.36	0.02	0.01	0.02	0.06	52.55	0.00	0.00	0.00	97.40	Ti <sub>1.04</sub> Fe <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub>	Ilmenita
	5.73	2.32	63.90	0.97	0.98	0.10	0.04	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	74.46	FeO(OH)	Goethita (oquerosa)
	25.50	22.58	24.31	0.37	12.87	0.00	0.03	0.22	0.04	0.00	0.05	0.00	85.97	MgFeAl <sub>12</sub> [(SiAl) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ](OH) <sub>16</sub>	Clorita Mg-Fe

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:

CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS

Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

TABLA 2. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN ARCILLAS HISTÓRICAS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
	63.39	18.78	0.09	0.01	0.01	0.09	2.62	13.02	0.07	0.13	0.04	0.05	98.48	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperitita)
	37.01	21.77	35.09	1.68	3.38	0.42	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.05	99.70	Fe <sub>2.16</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
EC5	63.09	18.79	0.02	0.05	0.01	0.07	3.3	12.03	0.03	0.13	0.00	0.02	97.83	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperitita)
	34.30	17.30	19.16	0.10	7.44	0.01	0.19	9.19	5.06	0.00	0.52	0.00	93.23	K <sub>1.8</sub> MgFe <sub>1.2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	45.40	30.38	5.32	0.00	1.89	0.05	0.13	9.27	0.00	0.00	0.00	0.00	92.71	K <sub>1.6</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>3.2</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	0.29	2.65	0.26	0.08	0.02	0.10	0.06	0.00	96.43	0.01	0.13	0.02	100.34	TiO <sub>2</sub>	Rutilo
	0.01	0.02	5.47	47.08	0.20	0.01	0.02	0.00	54.77	0.00	0.00	0.00	107.79	MnTiO <sub>3</sub>	Pirofanita
	1.50	0.24	2.53	0.12	0.01	0.25	0.04	0.05	93.27	0.02	0.00	0.00	98.44	TiO <sub>2</sub>	Rutilo
EC6	44.92	32.09	6.06	0.01	3.04	0.27	0.07	5.13	0.02	0.02	0.03	0.00	91.89	K <sub>0.9</sub> Al <sub>2.6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	31.34	16.93	15.60	0.19	8.54	0.43	0.46	4.76	4.34	0.02	0.55	0.00	83.51	KMgFe <sub>1.1</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	26.56	21.20	21.69	0.30	14.81	0.11	0.01	0.26	1.28	0.06	0.09	0.00	86.66	MgFeAl <sub>12</sub> [(SiAl) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ](OH) <sub>16</sub>	Clorita Mg-Fe
	63.55	18.06	0.14	0.02	0.00	0.00	1.73	14.54	0.00	0.15	0.00	0.01	98.96	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperitita)
	36.76	21.21	35.39	1.15	3.38	0.46	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	98.52	Fe <sub>2.2</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
	0.02	0.09	0.03	0.02	0.06	59.49	0.01	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	59.81	CaCO <sub>3</sub>	Calcita
EC7	2.75	3.00	66.34	0.16	0.40	0.09	0.04	0.03	0.06	0.51	0.00	0.10	73.65	FeO(OH)	Goetita
	63.27	18.19	0.02	0.00	0.00	0.01	0.94	15.48	0.00	0.28	0.08	0.06	98.50	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico
	34.96	16.93	17.58	0.15	7.96	0.10	0.21	8.03	4.37	0.00	0.90	0.05	91.11	K <sub>1.6</sub> Mg <sub>0.9</sub> Fe <sub>1.1</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:

CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS

Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

TABLA 2. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN ARCILLAS HISTÓRICAS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
	0.05	0.00	0.37	0.30	0.01	55.69	0.11	0.00	0.06	43.15	4.36	0.00	102.29	Ca <sub>3.96</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>0.91</sub>	Fluorapatito
	0.01	0.01	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	101.3 5	0.02	0.06	0.08	101.94	TiO <sub>2</sub>	Rutilo
	37.40	21.87	33.49	1.49	4.70	0.55	0.02	0.00	0.04	0.02	0.00	0.07	100.07	Fe <sub>2.04</sub> Mn <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
	45.74	32.82	2.74	0.00	1.27	0.01	0.24	9.99	0.04	0.01	0.00	0.00	93.43	K <sub>1.4</sub> Al <sub>2.50</sub> Si <sub>3.25</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
EC8	24.40	24.25	29.07	0.13	9.40	0.01	0.07	0.07	0.22	0.03	0.00	0.05	87.70	MgFeAl <sub>12</sub> [(SiAl) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ](OH) <sub>16</sub>	Clorita
	64.31	18.67	0.02	0.04	0.00	0.09	2.66	12.70	0.01	0.17	0.00	0.07	98.79	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico
	37.12	21.52	36.55	1.68	2.46	0.63	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	100.19	Fe <sub>2.26</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
	32.95	16.24	16.99	0.01	10.60	0.34	0.09	4.90	2.90	0.00	0.42	0.00	85.48	KMg <sub>1.3</sub> Fe <sub>1.2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	47.04	32.45	10.58	0.20	6.50	0.00	0.19	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	97.04	(Fe,Mg) <sub>2</sub> [Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ].nH <sub>2</sub> O	Cordierita
	0.00	0.02	44.78	1.00	0.21	0.00	0.00	0.04	53.17	0.04	0.00	0.08	99.38	Ti <sub>1.06</sub> Fe <sub>0.98</sub> O <sub>3</sub>	Ilmenita
	44.83	30.46	4.59	0.00	3.18	0.08	0.15	9.32	0.00	0.03	0.20	0.00	92.99	K <sub>1.6</sub> Al <sub>2.48</sub> Si <sub>3.09</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	4.99	0.79	66.76	0.44	1.00	0.09	0.02	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	74.56	FeO(OH)	Goetita (lisa)
EB1	34.88	17.98	20.75	0.00	7.26	0.00	0.20	9.32	4.24	0.00	0.89	0.00	95.64	K <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.8</sub> Fe <sub>1.3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	40.85	22.66	35.86	0.64	4.81	0.48	0.00	0.02	0.05	0.04	0.10	0.00	105.60	Fe <sub>2.05</sub> Mg <sub>0.5</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
	34.07	0.00	0.07	0.06	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.21	0.03	63.99	98.58	Zr <sub>1.04</sub> Si <sub>1.14</sub> O <sub>4</sub>	Zircón
	66.09	19.35	0.26	0.00	0.00	0.10	2.20	14.33	0.00	0.22	0.04	0.05	103.01	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico
EB2	65.81	18.80	0.00	0.02	0.00	0.11	3.31	12.08	0.05	0.34	0.00	0.00	100.75	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperita)
	35.80	17.80	20.41	0.00	8.45	0.01	0.17	9.83	4.16	0.06	0.67	0.00	97.138	K <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.8</sub> Fe <sub>1.3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita
	49.57	32.31	2.99	0.03	1.52	0.15	0.18	8.61	0.00	0.00	0.15	0.02	95.48	K <sub>1.4</sub> Al <sub>2.50</sub> Si <sub>3.25</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

TABLA 2. ANÁLISIS DE MICROSONDA EN ARCILLAS HISTÓRICAS

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	ZrO <sub>2</sub>	Total	Fórmula empírica	Mineral
	38.14	21.73	35.49	0.99	4.11	0.38	0.02	0.02	0.00	0.06	0.00	0.00	100.95	Fe <sub>2.15</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
	0.00	0.06	44.99	0.44	0.20	0.00	0.00	0.00	56.67	0.00	0.00	0.00	102.75	Ti <sub>1.08</sub> Fe <sub>0.84</sub> O <sub>3</sub>	Ilmenita
EB3	4.75	2.44	65.73	0.78	1.01	0.09	0.02	0.01	0.00	0.65	0.00	0.00	75.55	FeO(OH)	Goethita (oquerosa)
	3.19	0.51	69.36	1.00	1.44	0.08	0.00	0.02	0.03	0.27	0.01	0.00	75.95	FeO(OH)	Goetita (fibroso-radiada)
EB4	3.63	0.23	69.26	0.51	0.84	0.04	0.00	0.00	0.00	0.21	0.02	0.00	74.98	FeO(OH)	Goetita (lisa)
	38.06	21.72	36.52	0.95	3.39	0.42	0.00	0.00	0.15	0.04	0.01	0.02	101.38	Fe <sub>2.21</sub> Mg <sub>0.4</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granate (Almandino)
EB5	45.06	30.58	5.18	0.05	2.28	0.09	0.13	10.33	0.00	0.02	0.30	0.00	93.93	K <sub>1.9</sub> Al <sub>2.4</sub> Si <sub>3.03</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	65.36	20.55	0.01	0.00	0.04	0.68	10.16	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	96.89	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Plagioclasa (Albita)
EB6	1.58	0.88	69.63	0.23	0.56	0.09	0.05	0.02	0.00	0.46	0.42	0.00	73.95	FeO(OH)	Goetita
	47.88	31.89	2.47	0.00	1.51	0.13	0.13	8.02	0.02	0.04	0.03	0.00	92.47	K <sub>1.4</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>3.25</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Moscovita
	63.06	18.4	0.03	0.03	0.00	0.02	1.44	14.50	0.05	0.17	0.02	0.01	98.45	KNaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Feldespato Potásico (Microclina Microperitita)
	34.95	17.73	18.71	0.15	8.82	0.00	0.23	9.46	4.04	0.00	0.80	0.00	94.60	K <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.9</sub> Fe <sub>1.2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Biotita

LADRILLOS DE EDIFICIOS HISTÓRICOS DE TOLEDO:  
 CARACTERIZACIÓN, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS  
 Y APLICACIONES PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN